

Série A N° 258
N° d'Ordre : 282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université

PAR

ANDRZEJ GROSSMAN

Ingénieur Chimiste I. C. N.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

Constituants de la Houille

DEUXIÈME THÈSE

Potentiels d'oxydo-réduction dans les corps de la chimie organique

Soutenues le 28 AVR 1933 1933 devant la Commission d'Examen

M. V. AUGER, *Président*

M^{me} RAMART-LUCAS

M. H. MOUTON

} *Examineurs.*

LES PRESSES MODERNES

45 rue, de Maubeuge, 45

PARIS

1933

Contribution à l'étude des Constituants de la Houille

Série A N° 258
N° d'ordre : 282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université

PAR

ANDRZEJ GROSSMAN

Ingénieur Chimiste I. C. N.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

Constituants de la Houille

DEUXIÈME THÈSE

Potentiels d'oxydo-réduction dans les corps de la chimie organique

Soutenues le

1933 devant la Commission d'Examen

M. V. AUGER, *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS

M. H. MOUTON

} *Examineurs.*

LES PRESSES MODERNES

45 rue, de Maubeuge, 45

PARIS

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen MM. C. MAURAIN Professeur, Physique du globe.

Doyen honoraire.....

Professeurs
honoraires

M. MOLLIARD,
H. LE CHATELIER
H. LEBESGUE
A. FERNBACH.....
A. LEDUC
Emile PICARD
Rémy PERRIER.....
Léon BRILLOUIN
A. DEREIMS
E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT ... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY ... Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ ... Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD .. Botanique.
Léon BERTRAND .. Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
P. MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT .. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL Chimie Minérale.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
A. GUILLERMOND .. Botanique (P. C. N.)
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.)
H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE Théories physiques.

Professeurs



E. PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.)	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.)
A. GUILLET	Physique.	VILLEY	Mécan. phy. et expérimenté
M. GUICHARD	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. MCHÉL-LÉVY.....	Pétrographie.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
H. MOUTON.....	Chimie physique.	PRENANT.....	Zoologie.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. JAVILLIER	Chimie biologique.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
ROBERT-LÉVY	Zoologie.	BOHN	Zoologie (P. C. N.).
A. DEBIERNE	Radioactivité.	COMBES	Sciences naturelles (P.C.N.).
E. PARMOIS	Physique	GARNIER	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	Physique.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
F. PICARD.....	Zoologie (Evol. des êtres org.)	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.
M. FRÉCHET.....	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.		
Foch	Mécanique expér. des fluides		

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK,

A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A LA MÉMOIRE
DE MONSIEUR LE PROFESSEUR A. MAILHE

Hommage respectueux.

Introduction

L'extraction de la houille au moyen des solvants a été employée depuis longtemps pour chercher à élucider le problème de la constitution du charbon. Depuis Marsilly (1862) un grand nombre d'auteurs s'est occupé de cette question, et l'on peut dire que tous les solvants habituels furent essayés. Ce sont le benzène et la pyridine dont l'emploi fut le plus souvent mis en œuvre.

Le benzène n'agit efficacement qu'à l'autoclave et il fournit un extrait faible (environ 4 %), mais assez homogène. La pyridine dissout sous pression ordinaire jusqu'à 20-30 % de la houille. L'extrait pyridique est très complexe et on est obligé de la sélectionner par des solvants partiels. En 1911, Wheeler (4) (*) fit agir le chloroforme sur l'extrait pyridique. L'attaque pyridino-chloroformique à deux degrés est devenue classique et permet de distinguer dans la houille trois constituants : *alpha*, insoluble dans la pyridine; *bêta*, soluble dans la pyridine et insoluble dans le chloroforme et *gamma*, soluble à la fois dans la pyridine et le chloroforme.

On n'est pas d'accord pour expliquer le rôle exact joué par la pyridine. Il est certain qu'elle n'agit pas seulement comme solvant. Quelques auteurs — Leves (7) — lui attribuent la formation de complexes stables qui passeraient dans l'extrait et rendraient son étude encore plus compliquée.

(*) Voir la bibliographie à la fin du travail.

D'autres, beaucoup plus nombreux, — Pearson (16), Harger (10), Illingworth (18), Wheeler, — assurent que la pyridine ne donne pas de réaction chimique; mais qu'elle produit une dépolymérisation, ou bien qu'elle intervient mécaniquement pour disperser la masse colloïdale du charbon.

L'influence des bitumes sur l'aptitude de la houille à la cokefaction fit l'objet de plusieurs recherches. On admet qu'une partie du constituant gamma influe sur le pouvoir agglutinant du charbon, tandis que l'autre partie et le constituant bêta provoquent le gonflement du coke.

Par contre, on ne sait que peu de choses sur la structure chimique des constituants de la houille. Alpha et bêta semblent être de nature cellulosique et gamma présente le caractère résineux. L'étude des bitumes gamma est rendue difficile par le fait qu'ils ne distillent que sous un vide très poussé où encore il faut craindre une décomposition partielle.

La préparation des produits fait l'objet du chapitre premier, qui contient en plus quelques observations sur l'action des homologues de la pyridine (lutidines et picolines) sur la houille.

Suivant les indications de M. le Professeur A. Mailhe, nous avons essayé de décomposer les bitumes gamma (qui furent préalablement fractionnés suivant leur solubilité) en les chauffant en présence de catalyseurs (chapitre III). Nous avons obtenu ainsi des produits plus simples sans toutefois provoquer le cracking trop profond qui résulterait de l'action de la température seule.

A l'exception de Pictet (5) et Hoffmann et Damm (17), on n'isolait et n'étudiait les bitumes qu'en petite quantité. Malgré les quantités assez grandes de produits que nous obtenions, la très faible teneur du charbon en bitume rendait

impossible l'isolement des individus chimiques. Nous nous sommes borné à démontrer l'existence de certaines classes de corps dans les produits de destruction, ce qui permet d'apporter quelques indications sur la structure des bitumes.

Nous avons fait précéder l'étude du cracking catalytique d'une série d'analyses et de détermination sur les constituants de la houille (chapitre II).

Finalement, nous avons comparé la distillation à basse température de α , β et γ à celle de la houille totale, en étudiant non seulement les gaz — qui firent déjà l'objet du travail de MM. Lebeau et Leroux (29) — mais principalement les produits liquides : phénols et huiles neutres (chapitre IV).

Nous avons effectué ce travail au laboratoire de la Chaire d'Etudes des Combustibles de l'Université de Paris, sous la haute direction de M. le Professeur A. Mailhe, disparu récemment.

Qu'il me soit permis d'apporter ici à sa mémoire le témoignage de mon profond respect et de reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués durant mon travail.

Je désire également exprimer ici toute ma gratitude à M. le Professeur V. Auger, dont l'appui bienveillant m'a donné la possibilité de terminer cette thèse.

Chapitre I

PRÉPARATION DES PRODUITS

I. — EXTRACTION DE LA HOUILLE PAR LA PYRIDINE

Pour nous procurer une quantité suffisante de bitumes de houille en vue de leur étude ultérieure nous avons employé comme solvant la *pyridine*. Généralement les auteurs qui se sont occupés de cette question ont fait agir la pyridine à une température voisine de son point d'ébullition dans des appareils de Soxhlet. Mais cette façon d'opérer peut facilement conduire, comme l'a montré Illingworth (18) à une oxydation partielle, à moins de travailler dans une atmosphère d'azote.

Nous avons donc préféré faire agir la pyridine à la température de 15° à 25°, suivant l'exemple de Hoffmann et Damm (17). Le danger d'oxydation dû à l'élévation de la température était ainsi éliminé.

Cette méthode, grâce à sa simplicité et n'exigeant pas d'appareils spéciaux, permettait de traiter beaucoup plus de charbon à la fois.

Le charbon employé était un charbon de la Sarre, le Jaegersfreude-noix, dont l'analyse a donné :

Mat. vol.	37,76 %
Cendres	6 %
Coke	62,24 %

Il était broyé, passé deux fois au moulin, séché à l'étuve à 105°, et enfin tamisé.

Pour préparer le solvant, on partait de la pyridine industrielle brute, contenant de l'eau et des homologues supérieurs.

Cette pyridine était d'abord déshydratée par la soude caustique en paillettes, et ensuite distillée dans un appareil à colonne. On recueillait la fraction passant entre 115° et 120°. Les queues de distillation étaient mises de côté pour fournir les picolines les lutidines.

Essais préliminaires et quantitatifs

La proportion de pyridine mise en contact avec le charbon était choisie suivant les indications de Hoffmann et Damm soit : 4 litres par kilo.

Le charbon soumis à l'action de la pyridine gonfle très fortement et pendant l'essorage absorbe facilement l'humidité. Or l'humidité diminue beaucoup le pouvoir dissolvant de la pyridine et il importait d'extraire le maximum de bitumes en changeant le moins de fois possible le solvant (pour ne pas exposer le charbon à l'air). Nous avons donc commencé par déterminer le temps qu'il faut, pour que la dissolution des bitumes soit poussée à fond.

Tous les essais quantitatifs ont été faits sur 100 grammes de charbon (donc avec 400 cm³ de pyridine) dans un appareil muni d'un agitateur pour assurer le contact entre le solvant et la houille.

Après avoir pendant un certain temps laissé agir la pyridine sur le charbon, on l'essorait, et la solution ainsi obtenue était concentrée sous pression réduite vers 45°-48°, pour éviter l'oxydation. Cette solution concentrée était versée très len-

tement dans HCl dilué, en refroidissant le récipient, car la neutralisation dégage beaucoup de chaleur, et les bitumes, au lieu de se déposer sous forme de poudre, collent. Il ne faut pas d'ailleurs non plus pousser trop loin la concentration, car alors aussi la précipitation se fait mal.

Le précipité était essoré, lavé d'abord avec de l'eau acidulée par HCl, puis avec de l'eau tiède, en contrôlant le lavage par NO^3Ag , et enfin séché dans un dessiccateur à chlorure de calcium.

La pyridine versée sur le charbon se colore immédiatement en brun très foncé, presque noir, avec fluorescence verte.

Le précipité se présente sous forme de poudre brune.

Le tableau qui suit indique, que dans les conditions employées, la pyridine peut extraire au maximum 4 gr. 7 de bitume et que ce palier est atteint après six heures d'agitation.

<i>temps en heures</i>	<i>poids d'extract</i>	
2	2,8	} 100 gr. de charbon 400 cm ³ de pyridine
4	3,9	
6	4,7	
8	4,7	

Il est évident, que ces 4,7 gr. ne représentent qu'une partie des bitumes extractibles. Après avoir agité 100 grammes de charbon avec 400 cm³ de pyridine comme je viens de le décrire, on remettait le charbon essoré dans l'extracteur en contact avec 400 cm³ de pyridine fraîche, puis on commençait une 3^e et 4^e fois. Chaque extraction durait 8 heures.

1	4,70
2	2,27
3	0,96
4	0,67
Total	8,80

Le charbon soumis à l'action de la pyridine gonfle et absorbe le solvant. Ce phénomène ne se produit que pendant la première extraction; l'absorption de pyridine est de 120 cm³.

Influence de la température

Nous avons voulu voir quelle était l'influence de la température sur le pourcentage de bitumes extraits.

L'appareil était le même que précédemment, mais additionné d'un réfrigérant ascendant.

L'expérience consistait à faire quatre extractions successives d'une durée de 8 heures, sur le même charbon, avec les mêmes proportions : 400 cm³ pour 100 grammes. Au lieu de traiter les solutions provenant de chaque extraction séparément, on les réunissait pour les concentrer et précipiter d'un seul coup; ceci pour diminuer les pertes en cours d'opération.

On a fait des essais : 1° à la température ambiante 17°-22°; 2° à 50°, le ballon à extraction chauffé au bain-marie; 3° à 100° (bain d'huile). Voici les résultats moyens :

17-22°	8,8
50°	8,9
100°	10,1

On voit que l'influence de la température sur la quantité d'extrait obtenu est faible. Par contre, elle est naturellement très grande sur la vitesse d'extraction, et un prélèvement fait à 50° après deux heures montrait que le palier de 4,7 gr. était presque atteint.

Nous avons voulu aussi connaître les résultats obtenus avec la pyridine bouillante. L'appareil pour faire cette extrac-

tion était composé d'une fiole conique à col large, surmontée d'un réfrigérant à reflux. Dans la fiole était suspendue une cartouche en pâte de cellulose.

Le charbon à extraire était placé dans un tube en papier filtre, fermé au bout, d'un diamètre inférieur à celui de la cartouche, et l'ensemble dans celle-ci. De cette façon, le gonflement du charbon provoquait la rupture du papier filtre et la cartouche restait intacte.

L'essai portait sur 25 gr. de charbon et donna 17,8 % d'extrait.

Extraction

La houille et le solvant étaient les mêmes que pour les essais quantitatifs, seulement cette fois-ci, la houille n'était plus tamisée, mais seulement broyée et passée deux fois au moulin.

Au lieu d'employer des appareils avec agitateurs (qui, à moins d'employer des moteurs puissants, ne pouvaient servir que pour des petites quantités de matière), nous nous sommes servi de flacons de 3 litres. On y mettait 0,5 kg de houille et 2 litres de pyridine, et secouait à la main environ une fois par heure. Après trois jours, la solution pyridique fournissait environ 23 gr. d'extrait, ce qui concorde avec les résultats précédents.

La pyridine, chassée sous pression réduite, était séchée sur de la soude et redistillée, pour servir de nouveau.

Le charbon, après essorage, était épuisé de la même façon une deuxième et troisième fois.

SÉPARATION DES CONSTITUANTS DE L'EXTRAIT PYRIDIQUE PAR LE CHOROFORME

On sait que l'extrait pyridique se compose de deux constituants : bêta (insoluble dans le chloroforme et gamma (soluble). Comme c'était ce dernier qui présentait pour nous le plus de valeur, nous avons voulu voir, si en faisant agir la pyridine à froid, on ne diminue pas trop le rendement en gamma.

Nous avons donc épuisé par le chloroforme les extraits pyridiques obtenus : 1° à 17-22° ; 2° à 115°.

L'appareil était basé sur le même principe que pour l'extraction à la pyridine bouillante, mais de dimensions plus réduites. L'extrait pyridique tamisé était mis directement dans la cartouche. On prenait environ 1 gr. par essai et on épuisait par 50 cm³ de chloroforme. La fiole était chauffée au bain-marie.

Après trois heures, le solvant passait déjà incolore, mais on prolongeait encore l'opération de deux heures afin d'être sûr que tous les bitumes gamma étaient dissous.

Ensuite on versait la solution dans un petit cristalliseur et évaporait lentement le solvant à l'étuve. Le constituant gamma était pesé et bêta donné par différence.

Extrait pyr. obtenu à	Extrait pyr. % de charbon	Gamma % de l'extrait pyr.	Gamma % de charbon
17-22°	8,8	57,05	5,02
115°	17,8	39,10	6,91

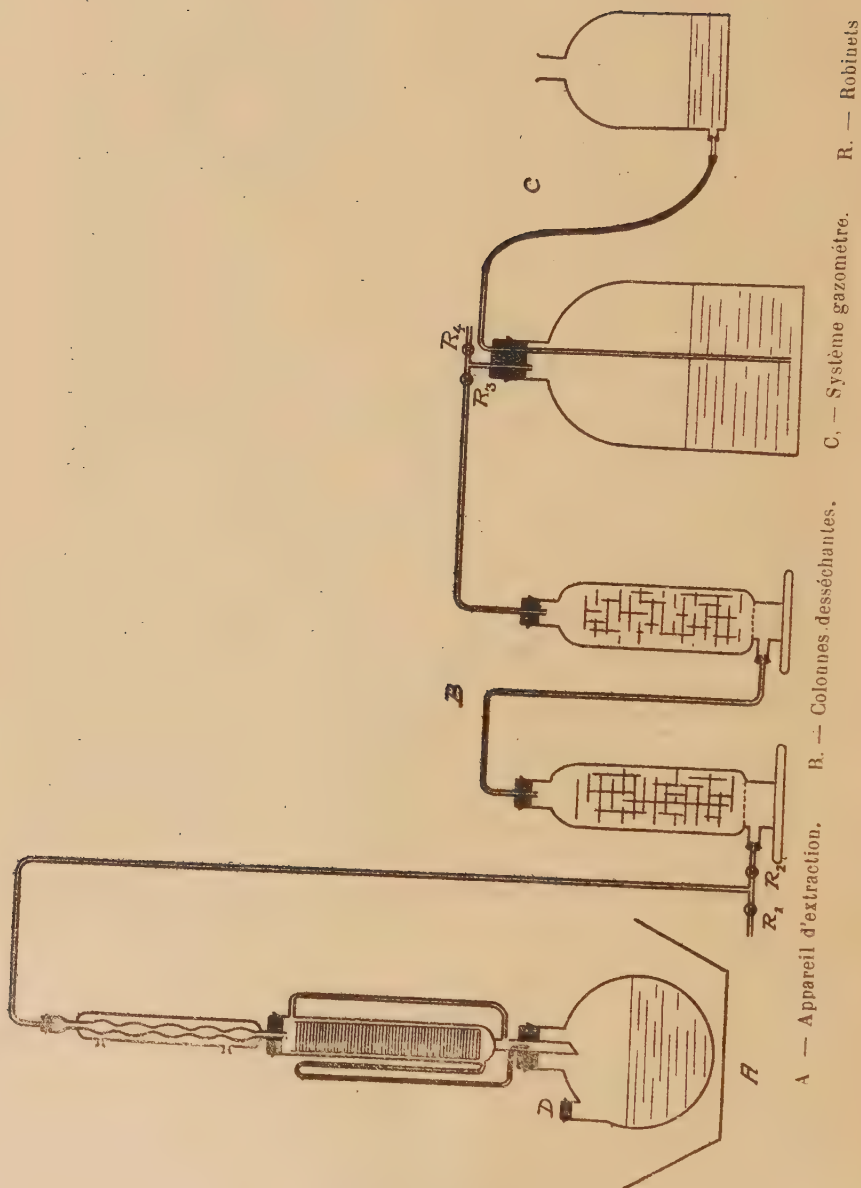
Nous voyons donc que la majorité des gamma passe en solution sans qu'on ait besoin de recourir à l'extraction à chaud, dont les inconvénients ont déjà été énumérés.

La méthode de séparation des constituants gamma et béta que je viens de décrire dut être modifiée suivant les observations faites en opérant sur des quantités plus grandes.

Quand on épuisait 125-150 gr. d'extrait pyridique par le chloroforme dans l'atmosphère ambiante, on remarquait que la solution des gamma contenue dans la fiole laissait déposer un précipité dont la quantité croissait avec la durée de l'opération. Ce ne pouvait pas être la fraction béta échappée de la cartouche, car l'étanchéité de cette dernière était rigoureusement contrôlée. Une pyrogénéation locale n'était pas à craindre grâce au bain-marie. Cette précipitation ne pouvait non plus être due à une concentration trop forte de la solution. La quantité du chloroforme était largement suffisante et d'ailleurs la solution, une fois filtrée, pouvait être concentrée sous pression réduite à $1/10^{\circ}$ de son volume sans laisser déposer le moindre précipité. Nous avons supposé alors que ce phénomène est dû à l'oxydation par la présence de l'air et nous avons effectué l'extraction dans une atmosphère d'azote.

L'appareil à extraction (fig. 2) était composé d'un Soxhlet de 500 cm³, adapté à un ballon de deux litres portant une tubulure D, et l'ensemble surmonté d'un réfrigérant ascendant. Le tout était relié à deux colonnes (l'une à soude caustique, l'autre à CaCl²) et par leur intermédiaire au système gazomètre contenant l'azote.

DESSIN N° 2



En manœuvrant les robinets, on pouvait faire le vide dans le Soxhlet et ensuite y faire entrer l'azote. On répétait plusieurs fois cette opération pour remplacer complètement l'air par le gaz inerte.

On faisait ensuite bouillir le chloroforme et on réglait le système gazomètre de façon à assurer une légère suppression. Une rentrée d'air n'était donc pas à craindre et de plus, la pression se trouvait réglée automatiquement aux moments de siphonnage, de sorte que l'appareil pouvait fonctionner sans surveillance. Il fallait seulement le rendre hermétique en enduisant tous les joints et bouchons d'une pâte, faite de mélange de silicate de soude avec de la poudre de talc.

Dans ces conditions aucune précipitation ne se produit, ce qui démontre qu'elle est réellement due à la présence de l'air.

Quant à la tubulure « A », elle servait à ajouter du solvant, ou le remplacer par siphonnage quand la solution devenait trop concentrée, sans démontrer le Soxhlet.

SÉPARATION DES DIFFÉRENTES FRACTIONS GAMMA

Les constituants de l'extrait pyridique solubles dans le chloroforme sont connus sous le nom de constituants gamma. C'est un mélange de produits hétérogènes et il est indispensable de les séparer par des solvants partiels. La classification des gamma varie beaucoup suivant les auteurs, néanmoins on est généralement d'accord pour distinguer la partie huileuse; soluble dans l'éther de pétrole (maltènes de Crüssard (27), olbitumen de Hoffmann et Damm (17), gamma¹ de Cockram et Wheeler (20), du résidu solide, insoluble (asphaltènes, festbitumen, gamma^{2, 3, 4}).

Nous verrons qu'il convient de pousser cette différenciation plus loin en dissolvant une partie des asphaltènes dans l'éther.

Maltènes

Pour séparer les maltènes des asphaltènes, deux méthodes peuvent être employées, mais les deux présentent des inconvénients sérieux. La première consiste à concentrer la solution chloroformique et la verser dans l'éther de pétrole : les asphaltènes précipitent. Malheureusement, si la solution est très concentrée, les asphaltènes en précipitant englobent beaucoup de maltènes et si au contraire elle ne l'est pas assez, l'éther de pétrole se trouve trop chargé en chloroforme et dissout un peu d'asphaltènes.

Dans la seconde méthode on concentre la solution des gamma, puis on chasse complètement le solvant à l'étuve. Les gamma ainsi obtenus ressemblent à la cire de lignite : ils sont d'un brun foncé, rougeâtre, à cassure conchoïdale. On peut les pulvériser dans un mortier, puis les plaçant dans le Soxhlet, les épuiser par l'éther de pétrole. Or, les gamma placés dans l'étuve se ramollissent, gonflent à cause des vapeurs du solvant, et le départ de ce dernier ne se fait qu'après un étuvage prolongé. On risque ainsi de les oxyder alors que tous les efforts étaient réalisés pour en empêcher l'oxydation.

Nous avons adopté une méthode moyenne, inspirée des deux précédentes. La solution chloroformique très concentrée était versée dans l'éther de pétrole. Le précipité pulvérulent, composé d'asphaltènes souillés de maltènes, pouvait être séché rapidement, et dans le Soxhlet, épuisé par l'éther de pétrole pur (sans traces de HC Cl^3), dans une atmosphère d'azote.

La première solution (obtenue en précipitant les asphal-

tènes) et la seconde (provenant du Soxhlet), étaient réunies et fortement concentrées. Il faut remarquer, que toutes ses concentrations, aussi bien celles de HC Cl^3 , que celles de l'éther de pétrole et des autres solvants étaient faites sous pression réduite, toujours pour éviter la présence de l'oxygène atmosphérique.

Vers la fin de la concentration une petite partie précipite. C'est ainsi que Lebeau et Leroux (29) ont séparé leurs γ^1 très solubles dans l'éther de pétrole et leurs γ^3 — peu solubles. Cette séparation nous a paru assez arbitraire, car il est bien difficile d'établir le degré de concentration où il faut s'arrêter. C'est pourquoi, nous avons considéré les corps solubles dans l'éther de pétrole comme un ensemble que nous appellerons dans la suite γ^2 .

GAMMA¹. — Leur solution très concentrée a été reprise par l'éther sulfurique. C'est dans cette solution éthérée que nous avons voulu rechercher les corps à fonction basique ou phénolique, en la lessivant d'abord avec H^2SO^4 à 10 %, puis avec NaOH à 5 %.

L'acide sulfurique se colore légèrement en jaune. Les bases se trouvent au plus à l'état de traces impossibles de mettre en évidence.

La lessive de soude se colore un peu plus. En neutralisant avec HCl on précipite un peu de corps à odeur phénolique. Ils constituent à peine 0,5-0,8 % des maltènes.

La solution éthérée était enfin lavée à l'eau et séchée, puis on chassait l'éther et obtenait les γ^1 neutres. Ils se présentaient sous la forme d'une huile très visqueuse ayant à 15° la consistance de la vaseline et devenant fluides à 30°. Leur densité est :

$$d_{20} = 1,0235$$

Cette densité, ainsi que celle de tous les goudrons peu fluides, était prise dans un petit picnomètre spécial, constitué par une petite éprouvette à bords rodés, recouverte d'une plaque de verre dépoli. L'affleurement, contrôlé par l'absence de bulles d'air, était précis, et le maniement beaucoup plus facile que celui d'un picnomètre ordinaire, avec lequel il faudrait opérer vers 50°.

Suivant l'exemple de Cockram et Wheeler nous avons employé la méthode Robinson (19) pour isoler les résines contenues dans les maltènes.

On saturait l'acide chlorhydrique avec du chlorure ferrique à froid, puis on l'agitait avec les corps étudiés mis en solutions dans l'éther de pétrole. Trois couches se forment; la moyenne contient les corps contenant de l'oxygène, de l'azote et du soufre. On peut donc séparer ainsi les hydrocarbures des produits oxygénés et azotés.

Ce dosage nous donna 16 % de résines, ayant l'aspect du brai, presque solides, fondant nettement vers 80°.

Asphaltènes

Les asphaltènes, qui se présentent sous forme de poudre brune, constituent 63 % de l'ensemble des gamma. En faisant agir des différents solvants on peut pousser plus loin leur séparation. L'extraction des asphaltènes se faisait sur 2-3 gr. de matière, dans une atmosphère d'azote.

<i>Solvant</i>	<i>% d'extrait</i>
Alcool éthylique	40
Benzène	62
Ether	63
Toluène	71
Acétone	81
Tétrachlorure de C.	89

Nous avons finalement choisi comme solvant partiel l'éther, et divisé les asphaltènes en γ^2 (solubles dans l'éther) et γ^3 (insolubles)

GAMMA². — Ces corps constituent 40 % de l'ensemble des gamma. En vue de séparer les corps neutres, leur solution éthérée fut lavée d'abord avec H^2SO^4 à 10 %, puis NaOH à 5 %.

L'acide dissout les bases, dont γ^2 contiennent 4-4,5 %. La lessive de soude se colore immédiatement en noir et précipite aussi des corps que Hoffmann appelle « laugenschmiere ». Dans la solution sodique on sépare les acides des phénols en faisant barboter CO^2 . On précipite environ 90 % de phénols contre 10 % d'acides qu'on déplace par HCl. Les deux ont l'aspect d'une poudre brune et leur ensemble constitue 16 % des γ^2 .

Les corps neutres ressemblent à la cire de lignite : ils ont la même couleur, la cassure conchoïdale, mais sont plus légers. Ils fondent vers 106-110°.

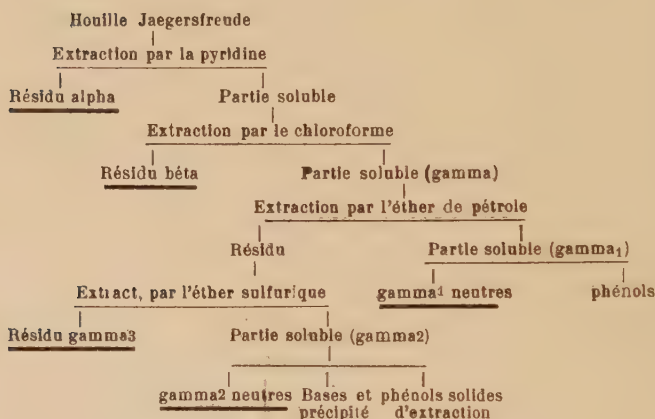
GAMMA³. — Le résidu de l'épuisement par l'éther est une poudre d'un brun noirâtre, insoluble dans la potasse alcoolique. Elle se ramollit en pâte vers 300°, et ce ramollissement est bientôt suivi par un début de décomposition.

Résumé numérique

Houille.....	}	8,8 extrait pyridique
		91,2 résidu alpha
Extrait pyridique.....	}	57 extrait chloroformique
		43 résidu bêta
Extr. chloroformique.	}	37 γ^1 (maltènes)
(gamma)		40 γ^2
		23 γ^3 (asphaltènes)

Gamma ¹	{ 73,5 hydrocarbures 16,0 résines 0,5 phénols	} gamma¹ neutres d²⁰ = 1,0235
Gamma ²	{ 77 gamma² neutres F : 106-110° 4 bases 3 « laugenschmiere » 16 phénols solides d'extraction	} 90 phénols 10 acides
Gamma ³	F : 300°	

Tableau schématique d'extractions



ACTION DES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DE LA PYRIDINE

La pyridine industrielle qu'on nous livrait contenait non seulement de la pyridine proprement dite, mais aussi toute une série de ses homologues supérieurs. Nous en avons profité pour étudier l'action exercée par les picolines et les luti-dines sur la houille. Les opinions concernant cette question sont assez divergentes. Certains auteurs, comme Bone et Sar-jant (15) n'ont pas trouvé de différence entre l'action de la pyridine et celle de ses homologues; d'autres au contraire,

par exemple Hoffmann et Damm (17) ou Malanowicz (30) ont obtenu plus d'extrait en employant les picolines et les lutidines. Ces dernières expériences étaient faites à la température d'ébullition du solvant, et on attribuait l'augmentation du rendement à l'élévation de cette température avec le poids moléculaire du solvant.

Pour avoir une vue d'ensemble sur cette question, nous avons effectué trois séries d'expériences. Nous avons comparé :

1° L'action des solvants à la température du laboratoire : 17-22° ;

2° L'action des solvants à la température d'ébullition.

3° L'absorption des vapeurs des solvants par la houille.

Les expériences faites par Swietoslawski et Chorazy (24) et Malanowicz (30) prouvent que les différentes houilles absorbent les vapeurs de pyridine avec une avidité différente. Suivant les premiers auteurs, ce phénomène est lié directement à la solubilité des houilles, suivant le second, — plutôt avec leur faculté de gonflement.

Il nous parut intéressant de tracer les courbes d'absorption des vapeurs de la pyridine et de ses homologues supérieurs, et trouver, en les comparant, un élément de plus pour l'étude de l'affinité de la houille envers les solvants pyridiques.

Nous avons déjà décrit la façon dont nous avons déshydraté et distillé la pyridine industrielle. Les queues de cette distillation furent soumises à une nouvelle rectification et on recueillait deux fractions : 1° 127-145° ; 2° 157-170°.

La première fraction contenait les 3 picolines :

α — qui bout à $127-129^{\circ}$.

β — » » 143° .

γ — » » $143-144^{\circ}5$.

Et l' $\alpha\alpha'$ lutidine — » » 143° .

La deuxième fraction était composée de 4 lutidines :

$\alpha\beta$ — qui bout à 159° .

$\alpha\beta'$ — » » $162-163^{\circ}$.

$\beta\gamma$ — » » $163-164^{\circ}5$.

$\beta\beta'$ — » » $169-170^{\circ}$.

Et de la β éthyl-pyridine » » 165° .

L'épuisement à froid se faisait de la façon décrite précédemment, dans un ballon muni d'un agitateur. L'épuisement à chaud avait lieu dans un appareil de Soxhlet monté de la même manière que pour la séparation des constituants bêta et gamma. On opérait dans l'atmosphère d'azote.

Pourcentages de houille dissoute dans les solvants pyridiques :

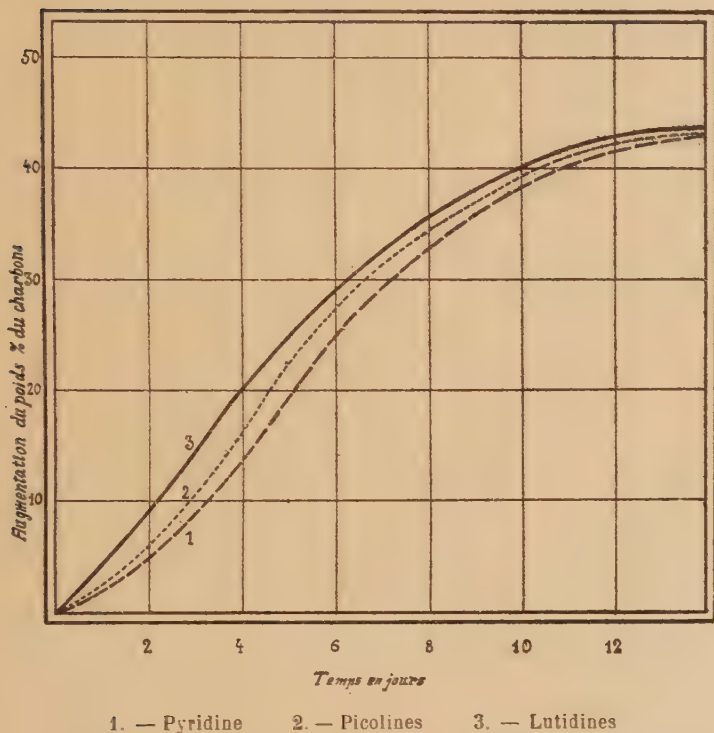
	pyridine	picolines	lutidines
à $17-22^{\circ}$	8,8	9,2	9,4
à la t° d'ébullition	17,8	19,3	19,8

Nous voyons que le pouvoir dissolvant des bases pyridiques croît d'une façon lente mais régulière avec l'augmentation de leur poids moléculaire, quelles que soient les conditions de l'épuisement. Ce phénomène déjà perceptible à la température du laboratoire se trouve renforcé quand on opère à la température d'ébullition.

Pour l'étude de l'absorption on plaçait un cristalliseur contenant la houille séchée et tamisée dans un grand dessiccateur dont le fond était rempli de solvant. On pesait le cristalli-

soirs toutes les 24 heures et notait l'augmentation du poids de la houille.

DESSIN N° 3



L'absorption totale des vapeurs du solvant par la houille semble être la même pour tous les solvants pyridiques. Par contre la vitesse d'absorption pendant les premiers jours est différente et augmente avec le poids moléculaire du solvant.

Nous avons remarqué aussi que le degré du gonflement du charbon dans la pyridine était le même que dans ses homologues.

Nous avons versé 30 cm³ de solvant dans une éprouvette graduée, ensuite nous y avons mis 10 gr. de charbon sec et tamisé. La lecture s'effectuait quand le gonflement avait atteint le maximum. On répétait l'expérience en prenant comme liquide de l'alcool absolu. Le degré de gonflement, égal au rapport du volume maximum dans le solvant pyridique au volume initial dans l'alcool absolu, était le même pour tous les solvants : 1,75.

Chapitre II

PARTIE ANALYTIQUE

Parallèlement à l'étude du cracking catalytique et de la distillation à basse température, nous avons effectué sur les constituants de la houille quelques déterminations qui devaient nous servir à interpréter les résultats obtenus.

ANALYSES ÉLÉMENTAIRES

Le four à combustion pour le dosage du carbone et de l'hydrogène était composé d'un tube laboratoire en pyrex, chauffé par une rampe à gaz. La matière, placée dans une nacelle de porcelaine à l'intérieur du tube, était brûlée dans un courant d'oxygène en présence de chromate de plomb, pour éviter les erreurs causées par le soufre.

L'azote était dosé dans les bitumes par la méthode de Kjeldahl : attaque par H^2SO^4 en présence d'une goutte de mercure servant de catalyseur. Pour le dosage de l'azote dans la houille, nous avons employé la méthode habituelle au nitromètre. Nous n'avons recherché l'azote ni dans le résidu alpha ni dans bêta, car ces résultats auront été certainement inexacts à cause des traces de pyridine retenues par ces corps et impossibles d'éliminer complètement.

Pour doser le soufre, nous avons fait l'oxydation dans le mélange d'Eschka, sauf pour gamma¹, qui, fluide, ne

pouvait être mélangé intimement avec le réactif. Le soufre, dans les maltènes, fut donc dosé suivant la méthode de Carrius : attaque par l'acide nitrique en tube scellé.

Le tableau ci-après indique les résultats obtenus :

	C.	H.	O.	N.	S.
Houille Jaegersfrende	82,28	5,20	10,60	1,32	0,60
Alpha	80,39	5,65	13,40		0,56
Béta	79,60	4,95	14,64		0,71
Gamma ¹ neutre	82,96	8,93	5,05	2,26	0,80
Gamma ² brut	80,05	6,22	9,31	3,86	0,56
Gamma ³ neutre	81,02	6,21	8,80	3,06	0,91
Phénols solides d'extract.	78,60	6,10	15,30	—	—
Gamma ³ brut	79,64	5,62	9,32	4,46	0,96

Nous remarquerons que dans la houille, le rapport $\frac{C}{H}$ est égal à 15,82. Suivant Illingworth (18), ce rapport indique le degré de polymérisation des charbons, et les houilles dont le rapport est supérieur à 20 ne se laissent plus attaquer par la pyridine.

INDICES D'IODE

On prépare des solutions de bitumes à 0,5 % dans le chloroforme. A cette occasion on peut remarquer les différences d'aspect, que présentent les solutions des bitumes gamma.

Gamma¹ est brun rouge par transparence ou par réflexion, avec une fluorescence verte, comme la fluoresceine. Gamma² est d'un brun rouge très foncé par transparence et vert foncé fluorescent par réflexion. Gamma³ est noir opa-

que, très légèrement fluorescent. Les deux premières solutions sont stables; la dernière s'oxyde facilement au contact de l'air et dépose le précipité noir, dont nous avons déjà parlé au chapitre précédent.

On titre sur 10 cm³ de solution suivant la méthode de Hanus modifiée par Dean, et qui consiste à laisser agir sur le produit à étudier la liqueur de Hanus pendant une demi-heure à l'abri de la lumière; puis ajouter de l'iodure de potassium et titrer à l'hyposulfite.

Nous avons obtenu les indices d'iode suivantes :

Gamma ¹ neutre	27
Gamma ² neutre	34,5
Gamma ³	31

Malheureusement, le poids moléculaire moyen des bitumes étant inconnu, les indices d'iode ne peuvent nous donner que des renseignements relatifs sur le pourcentage des corps non saturés.

INDICES DE SAPONIFICATION

Etant donné que les bitumes de la houille contiennent non seulement des hydrocarbures, mais aussi des corps résineux, nous avons voulu contribuer à leur étude en déterminant les indices de saponification.

On chauffait pendant 3-4 heures 1 gr. de bitume neutre avec 50 cm³ de potasse alcoolique $\frac{N}{100}$, avec addition de benzène jusqu'à limpidité (HC Cl³ pour gamma³).

Ensuite on ajoutait un peu plus d'acide acétique alcoolique $\frac{N}{100}$ qu'il n'en fallait pour neutraliser l'alcali introduit et par addition de chlorure de calcium alcoolique on précipitait les savons calciques. On prélevait une partie du liquide filtré

préalablement, on l'étendait avec de l'eau et titrait à chaud après avoir chassé avec précaution le solvant.

L'indice de saponification représente le poids d'alcali consommé par 100 gr. de bitume.

Gamma ¹	0,47
Gamma ²	2,80
Gamma ³	0,62

CORPS HUMIQUES

Nous présumons que le constituant bêta devait être composé en partie de corps humiques.

Pour mettre en évidence les acides humiques, nous avons traité 10 gr. de bêta par une solution sodique à 2,5 % à l'ébullition. On essorait sur un Buchner (filtre en papier d'amiante), et répétait le traitement environ dix fois. On réunissait les solutions sodiques et les acidulait par HCl dilué. Les acides humiques qui se déposaient à l'état de flocons bruns étaient filtrés, lavés et séchés.

Parallèlement, un contrôle colorimétrique était fait en se servant d'une liqueur de comparaison, préparée en dissolvant les acides humiques provenant de l'attaque par fusion alcaline, dans la lessive de soude.

On sait que les acides humiques se transforment en corps humiques qui ne sont solubles que par fusion alcaline. Ces corps existent en proportions plus considérables, puisque l'attaque de 10 gr. de bêta par la soude fondue dans un creuset de nickel donne 1,2 gr. d'acides humiques provenant de la décomposition de ces corps.

Les mêmes essais furent effectués sur le constituant alpha.

Pourcentage d'acides humiques

	Soude à 2,5 %	Fusion alcaline
Alpha	—	1
Béta	1,6	12

OXYDABILITÉ

Pour déterminer le degré d'oxydabilité des constituants de la houille, nous nous sommes servi de la méthode que Kreulen (28) employa pour les charbons.

On pèse 0,02 gr. de substance finement pulvérisée et tamisée. On la place dans une fiole conique avec 100 cm³ d'eau distillée, 20 cm³ de H²SO⁴ dilué (1 p. d'acide, 2 p. d'eau) et 80 cm³ de KMnO⁴ $\frac{N}{100}$. On porte à l'ébullition et pour rendre les expériences comparables on règle le chauffage de façon à ce que l'ébullition commence après 4 minutes, puis on laisse bouillir 10 minutes. Après on ajoute 20 cm³ de C²O⁴H² et titre en retour par le permanganate. Il est bon de mettre dans la fiole un peu de sable pur et fin, qui pendant l'ébullition entraîne dans le liquide les parcelles de substance, qui pourraient se coller sur les parois du récipient.

L'eau employée était fraîchement distillée sur une petite quantité de KMnO⁴ additionné de soude caustique. En plus, un essai à blanc indiquait la correction à introduire.

La consommation en KMnO⁴ N — par 1 gr. de substance fut pour la houille totale 24 cc. et pour la fraction alpha 17 cc.

Nous rencontrâmes beaucoup de difficultés en voulant opérer sur les bitumes. Les béta et les gamma sont mal mouillés par l'eau et surnagent. Nous avons dû préparer une bouillie en les malaxant avec un peu d'eau, puis l'essorer rapidement, doser sur un échantillon l'humidité par la méthode au

xylène, et prélever la quantité nécessaire sur le reste. D'autre part, les bitumes étant beaucoup plus oxydables que la houille ou les alpha, on est obligé de changer les proportions de réactifs. Suivant Kreulen, cette proportion a une influence considérable, de sorte que les résultats obtenus dans des circonstances différentes ne peuvent plus être comparés en valeur absolue. Ils permettent néanmoins un classement de l'oxydabilité des composants du charbon.

On voit que la houille privée de l'extrait pyridique devient moins oxydable. L'extrait pyridique présente beaucoup plus d'affinité pour l'oxygène et notamment bêta un peu plus que gamma (bêta : 107, gamma : 92).

Nous avons continué en reprenant les expériences de Cockram et Wheeler (20). Nous avons fait réagir 1 gr. de bitumes sur de l'eau oxygénée à 12 volumes, à l'ébullition pendant 20 heures. Le milieu était légèrement acide pour retarder la décomposition de l'eau oxygénée, dont on rajoutait 5 cm³ toutes les deux heures.

Gamma³ s'est nettement décomposé et on mettait en évidence CO² formé par le trouble produit dans l'eau de chaux. Il restait environ 35 % de résidu.

Gamma² ne semblait pas décomposé; on retrouvait du moins à peu près son poids initial. Néanmoins une oxydation s'était produite, puisque le résidu n'était plus soluble dans le chloroforme.

Bien que Cockram ait indiqué (sans d'ailleurs décrire la méthode employée) le manque d'affinité de gamma¹ pour l'oxygène, nous avons voulu nous en rendre compte nous-mêmes pour avoir une vue d'ensemble sur les bitumes et pouvoir comparer les résultats obtenus dans des conditions identiques.

Toute la difficulté consiste dans la fluidité des gamma¹ que l'on ne peut pas faire bouillir avec de l'eau oxygénée, car ils se collent immédiatement aux parois. Nous avons choisi l'artifice suivant : on mélangeait en proportions égales gamma¹ et gamma³ en évaporant leur solution. On obtenait ainsi un bitume solide, gamma³ servant de support à gamma¹. On pouvait le pulvériser et le traiter de la manière habituelle. En comparant avec les résultats obtenus avec gamma³ seul, on pouvait déduire comment se comporte gamma¹.

Nous avons d'abord remarqué l'augmentation du résidu, et ceci en proportion sensiblement égale à la quantité de gamma¹ ajoutée. D'autre part, nous avons pu en traitant ce résidu par l'éther de pétrole en dissoudre encore un peu. Tout ceci indique que gamma¹ est certainement le moins oxydable de tous les gamma.

Pour terminer cette étude, nous avons fait l'analyse élémentaire du résidu d'oxydation de gamma² (I) et du précipité formé pendant la séparation des gamma et des bêta en présence d'air (II).

	C	H	O	N	S
I	77,23	5,53	13,54	2,40	0,90
II	79,20	5,79	11,54	2,95	0,92

Nous remarquerons que la diminution de la solubilité des bitumes est accompagnée de l'augmentation de la teneur en oxygène.

Chapitre III

DÉCOMPOSITIONS CATALYTIQUES

La manière d'opérer était la même pour toutes les expériences qui font partie de ce chapitre. Elle était inspirée par les travaux de M. Mailhe sur la décomposition de la cire et de la résine de lignite (33).

On mélangeait le produit étudié avec le catalyseur finement pulvérisé. Ce mélange était chauffé dans un ballon à distiller.

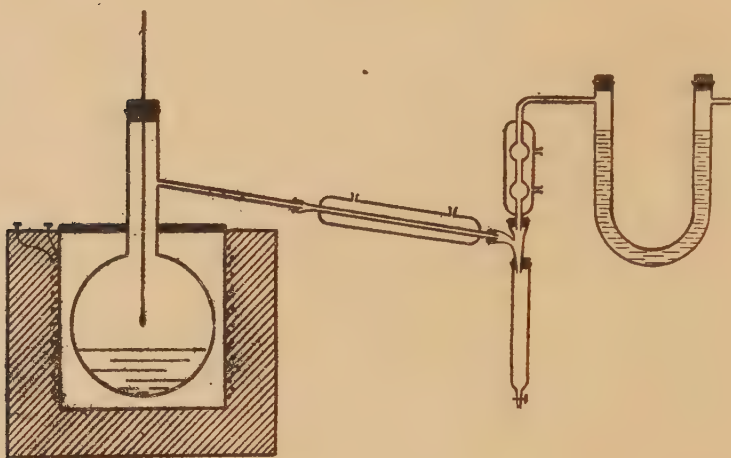
Afin d'éviter le boursoufflement ou formation de mousse (causée par l'eau formée pendant la réaction) il était nécessaire de chauffer très lentement. Une fois l'eau et les produits légers éliminés, on élevait la température par paliers de 50° en la maintenant constante pendant un quart d'heure pour ne pas distiller trop rapidement les huiles et accentuer l'influence du catalyseur.

L'innovation que j'ai introduite consistait à chauffer dans un four électrique construit spécialement. Ce moyen de chauffage permettait de rendre la température homogène dans le ballon entier, éviter les surchauffes locales et carbonisations et de maintenir la température constante ou l'élever progressivement à volonté.

Les huiles se condensaient dans un réfrigérant (alimenté au début par de l'eau froide et vers la fin par l'eau chaude) et s'écoulaient dans un décanteur, tandis que le gaz, refroidi

encore une fois et débarrassé de H^2S était recueilli dans des flacons Deville. L'absorption de l'hydrogène sulfuré se faisait par passage par un tube en U rempli de matière Lux (résidu du traitement de la bauxite, composé principalement d'oxyde de fer) mélangé à la sciure de bois.

DESSIN N° 4



DÉCOMPOSITION DES PHÉNOLS SOLIDES D'EXTRACTION
PAR $ZnCl^2$ ET LEUR DESTRUCTION PYROGÉNÉE

Nous avons décrit dans le chapitre premier la façon dont étaient séparés les phénols solides existant dans gamma¹ et gamma². On les dissolvait dans la lessive de soude et précipitait en la saturant de CO^2 pour les débarrasser des acides qui les accompagnent. Le précipité était redissous dans de l'éther en vue de purification. On filtrait, agitait avec la lessive et précipitait finalement par HCl dilué. On terminait en essorant, lavant et séchant ces phénols.

Nous n'avons pas réussi à préparer leurs phényluréthanes. Le seul travail que nous connaissions, concernant ces phénols solides d'extraction est celui de Hoffmann (Mitt. B. I. S. 17) qui les partagea en trois catégories au moyen de différents solvants, puis retrouva des corps qui leur ressemblaient beaucoup dans certains goudrons primaires de houille (Br. Ch. 1923).

Nous avons voulu décomposer ces phénols d'extraction par le chlorure de zinc. L'action de ce catalyseur sur des phénols supérieurs du goudron de basse température fut découverte et étudiée par M. Mailhe (25). Il nous a semblé intéressant de voir si les phénols d'extraction se comporteraient de la même façon.

30 gr. de ces phénols mélangés intimement avec 5 gr. de ZnCl_2 fondu étaient décomposés dans l'appareil décrit précédemment.

On obtient : 1° un résidu cokéfié ; 2° de l'eau ; 3° des produits huileux ; 4° du gaz. En traitant les produits huileux par NaOH dilué, on enlève les phénols : il reste une huile non phénolique.

Le tableau suivant représente les résultats numériques :

résidu cokéfié	62,0 %
eau	6,0 %
phénols	9,5 %
huiles	17,0 %
gaz et pertes	5,5 %

Le gaz était constitué de :

CO^2	3,1 %
C^nH^{2n}	6,5 %
CO	1,8 %

C^nH^{2n+2}	13,6 %
H^2	73,0 %
Indéterm.	2,0 %

Les phénols liquides sont obtenus en trop petite quantité pour être fractionnés. Il semble que le début de leur distillation ait lieu vers 195°-200°, et qu'ils passent avant 260° en ne laissant que peu de résidu. Ils possèdent une forte odeur de phénol, alors que les phénols solides n'en avaient pas ou presque pas. Leurs constantes sont :

d^{22}	1,0310
n_D^{25}	1,5378

L'ébullition des huiles déphénolées débute vers 120°. Elles passent en majeure partie aux environs de 300°. Trop opaques pour que l'on puisse prendre leur indice de réfraction, elles ont les caractéristiques suivantes :

d^{24}	0,9982
ind. d'iode	36

Il en résulte que les phénols d'extraction se comportent vis-à-vis du chlorure de zinc à peu près de la même façon que les phénols supérieurs du goudron de B. T.

En vue de contribuer à la recherche des origines des phénols du goudron de la houille, nous avons continué cette étude par l'expérience suivante : il s'agissait de voir si les phénols solides d'extraction se décomposeraient en donnant naissance aux phénols liquides sous la simple influence de la température.

L'expérience effectuée seulement sur 15 gr. de substance fut néanmoins concluante : il n'y avait pas de phénols dans les produits liquides obtenus.

La décomposition de la substance était accompagnée de gonflement et d'un fort dégagement gazeux. On recueillait

aussi un peu de produits liquides. L'eau formée se séparait par décantation d'un liquide qui ne se dissolvait pas dans la lessive sodique et qui ressemblait aux huiles neutres lourdes.

Voici les résultats numériques approximatifs :

Coke	71 %
eau et huile	18 %
gaz et peries	11 %

DÉCOMPOSITION DES PHÉNOLS SUPÉRIEURS

LIQUIDES PAR LE CHLORURE DE MAGNÉSIUM

Nous venons de faire allusion à l'action destructive du chlorure de zinc sur les phénols supérieurs liquides. Nous avons voulu nous rendre compte si cette réaction était spécifique pour le chlorure de zinc, ou bien si d'autres catalyseurs pouvaient avoir une influence semblable.

On trouvera dans le chapitre consacré aux distillations la description des procédés employés pour préparer et purifier les phénols. Nous avons soumis à l'action du chlorure de magnésium les fractions supérieures (distillant au-dessus de 250°) des phénols de goudron à B. T. de la houille totale et du constituant alpha.

On les faisait bouillir en présence de 15 % de catalyseur et l'on obtenait un dégagement de gaz et une distillation de produits liquides et de l'eau :

phénols	6,0 %
huiles	7,2 %
eau	5,5 %
résidu cokéfié	76,3 %
gaz et pertes	5,0 %

Le gaz a la composition suivante :

Co ²	4,2
C ⁿ H ²ⁿ	5,6
CO	2,0
H ²	74,6
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	12,8
indéterm.	0,8

Les phénols sont séparés des huiles par lessivage à la soude, puis régénérés par HCl et soumis à la distillation fractionnée.

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ²¹	n ²¹ _D
1 ..	195°-210°	22,0	1,0302	1,5364
2 ..	210°-230°	18,0	1,0293	1,5382
3 ..	230°-250°	29,5	1,0198	1,5400
4 ..	> 250°	30,5	1,0362	—

Ces caractéristiques, ainsi que les colorations obtenues avec les réactifs habituels indiquent les mélanges de crésols et de xylénols, bien que les essais de condensation à l'isocyanate de phényl n'aient pas donné de résultats positifs.

Les huiles neutres fournies par la catalyse ont été aussi distillées :

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ²¹	n ²² _D	I
1 ..	100°-200°	10,5	0,8694	1,4750	82
2 ..	200°-250°	17,0	0,9412	1,5467	51,6
3 ..	250°-300°	28,2	0,9920	1,5500	28,3
4 ..	300°-350°	26,0	1,0237	—	—
Résidu	> 350°	18,3	—	—	—

Nous voyons donc que les phénols lourds peuvent être décomposés catalytiquement non seulement par ZnCl², mais aussi de la même manière, bien qu'avec un rendement un peu plus faible, par MgCl².

ACTION DE Al Cl^3 SUR GAMMA¹

120 gr. de gamma¹ neutres furent distillés dans l'appareil décrit précédemment en présence de 25 gr. de Al Cl^3 . Cette forte proportion du catalyseur s'explique par la formation d'eau au début de la réaction, qui décompose naturellement une partie du catalyseur et ce n'est que le reste qui agit.

On a obtenu en faisant monter très lentement la température à 430° :

gaz	780 cm ³ par 100 gr. de substance
huile	68 %
résidu	26 %

Pour avoir ce dernier chiffre, on transformait tout le catalyseur en Al (OH)^3 en lavant le résidu avec de l'eau et calculait le coke. Ce résidu est d'aspect résinoïde et présente la cassure d'une matière fondue.

L'analyse du gaz donne :

CO^2	21,4 %
C^nH^{2n}	6,5 %
CO	3,8 %
H^2	13,8 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	53,8 %
indéterm.	0,7 %

Le dégagement du gaz commence vers 250° ; au début le gaz est composé presque uniquement de CO^2 .

L'huile ne contient ni phénols ni bases. Elle est visqueuse et se solidifie au-dessous de 15°. Sa densité à 22° est égale à 0,8630 et son indice d'iode n'est que de 8. Cet indice extrêmement faible indique l'absence presque totale des carbures non saturés, ce qui était à prévoir vu l'action du chlorure d'aluminium.

Par distillation de cette huile on obtient les fractions suivantes :

Fractions	Température	% vol.
1	90°-150°	10,5
2	150°-220°	17,0
3	220°-250°	24,6
4	250°-300°	41,6
5	300°-330°	51,4
6	330°-350°	61,9
7	350°-380°	75,4
8	380°-400°	89,9
Résidu	> 400°	11,1

Pour éviter toute décomposition on fractionnait à partir de 300° par entraînement à la vapeur d'eau.

Les fractions 1-7 sont plus ou moins fluides, par contre la fraction 8 est paraffineuse, ainsi que le résidu. Des traces de paraffines apparaissent déjà dans la fraction 7. On a soumis la fraction 8 à l'action de l'acétone à froid, qui dissout les huiles et laisse intactes les paraffines. Les corps solides ainsi obtenus furent recristallisés dans l'éther bouillant; ils se présentent sous la forme de paillettes blanches fondant à 54°. La fraction 8 contient 3,55 % de paraffines.

Les densités et les indices de refractions des différentes huiles sont les suivantes :

Fraction	d^{25}	n_D^{26}
1	0,7603	1,4370
2	0,7915	1,4531
3	0,8236	1,4602
4	0,8524	1,4691
5	0,8605	1,4775
6	0,8668	1,4813
7	0,8718	—
8	0,8792	—

Ces densités assez élevées semblaient indiquer la présence de corps aromatiques, mais les essais de nitration furent nettement négatifs. Il nous apparut alors que ces constantes plus fortes pouvaient être dûes à l'existence de corps oxygénés (p. ex. à fonction cétonique) et de composés saturés cycliques. Ces derniers étaient mentionnés dans le goudron de vide et leur présence dans les bitumes de houille était très vraisemblable.

Nous avons donc décidé de poursuivre les recherches comme M. Mailhe le fit pour les huiles provenant des cires de lignite.

Les fractions 2, 3 et 4 furent catalysées sur le cuivre à 550°. L'appareil était composé d'un tube en Pyrex, garni de tournure de cuivre et chauffé dans un four électrique. Un tube capillaire débitait l'huile à traiter, qui était recueillie dans un système de réfrigération et de condensation après catalyse.

Nous avons obtenu 4,2 litres de gaz par 100 gr. d'huile étudiée et 82 % d'huile catalysée.

Un échantillon d'huile à catalyser a subi l'essai de condensation avec le bisulfite de sodium. On a obtenu un peu de produit solide, blanc, constitué vraisemblablement par un mélange complexe, car il ne présentait pas de point de fusion net.

La composition du gaz indique aussi la présence des composés oxygénés à fonction cétonique :

CO ²	4,8 %
C ⁿ H ²ⁿ	28,8 %
CO	14,8 %
H ²	29,9 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	20,3 %
indéterm.	1,4 %

Quant à l'huile catalysée, jaune et fluide, nous l'avons fractionnée en trois portions : 65°-150°, 150°-200°, 200°-300°.

Fraction	% vol.	d_{25}^{25}	n_D^{25}	I
65°-150°	36	0,7732	1,4362	98
150°-200°	22	0,8216	1,4600	62
200°-300°	42	0,8792	1,4931	53

L'indice d'iode nous indique que l'huile catalysée contient des carbures non saturés. La première fraction fut agitée avec H^2SO^4 à 80 % qui enlève ces carbures (environ 27 % en volume) et le résidu a été soumis à la nitration par le mélange sulfonitrique.

Une partie est attaquée et on obtient des cristaux de trinitrométaxylène. On voit ainsi que les produits aromatiques se sont formés pendant la catalyse sur le cuivre et probablement par déshydrogénation des carbures cycliques.

ACTION DE $AlCl^3$ SUR GAMMA²

Le bitume débarrassé des phénols solides fut pulvérisé et mélangé avec 20 % de catalyseur. La réaction se poursuit de la façon normale et ressembla beaucoup à la réaction précédente. Le bitume fondait vers 110°, puis, vers 250° la destruction commençait, accompagnée d'un dégagement de gaz et de produits liquides.

Nous avons obtenu 1.075 cm³ de gaz par 100 gr. de bitume, 51 % d'huile et 43 % de résidu.

La composition du gaz était :

CO^2	25,2
C^nH^{2n}	7,1
CO	5,9
H^2	11,2
C^nH^{2n+2}	49,7
indéterm.	0,9

Ce gaz ne présente donc pas de différences essentielles avec le gaz dégagé pendant la décomposition des maltènes; la faible élévation du pourcentage de CO^2 et CO s'accorde bien avec la plus forte teneur du bitume en composés oxygénés.

Au point de vue d'huiles, la ressemblance entre γ^1 et γ^2 est aussi frappante.

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ²²	n _D ²²
1 ..	80°-150°	12,0	0,7615	1,4328
2 ..	150°-225°	18,4	0,8002	1,4516
3 ..	225°-300°	46,3	0,8398	1,4662
4 ..	300°-350°	64,5	0,8670	1,4728
5 ..	350°-400°	88,0	0,8814	—
Résidu	> 400°	12,0	—	—

Toujours en comparant les produits issus de γ^1 et de γ^2 , nous remarquons que la paraffine existe dans la dernière fraction et le résidu de l'huile de γ^2 , mais en quantité nettement plus faible. Son point de fusion est 54°.

Les recherches de carbures aromatiques dans la première fraction donnèrent un résultat négatif.

Nous avons aussi catalysé les fractions 150°-300° sur le cuivre. Là encore l'analogie entre les huiles de γ^1 et γ^2 se manifesta. La seule différence appréciable fut que l'huile de γ^2 contenait, comme il fallait s'y attendre, un peu plus de composés oxygénés.

Voici les données numériques de la catalyse sur Cu :

1. gaz 5 litres par 100 gr. d'huile.
huile 76 %.
2. Analyse du gaz :
 CO^2 4,1 %
 C^nH^{2n} 31,3 %
 CO 19,2 %

H^2	23,1 %
C^nH^{2n+2}	21,7 %
indéterm.	0,6 %

3. Fractionnement de l'huile catalysée.

		d^{22}	n_D^{22}	l
> 150	2 p.	0,7802	1,4300	101
150-200	1 p.	0,8282	1,4684	74
200-300	2 p.	0,8821	1,5012	60

Nous remarquons ici que l'huile catalysée de γ^2 est plus riche en carbures non saturés que l'huile analogue de γ^1 , et par conséquent, sa densité et son indice de réfraction sont légèrement plus fortes.

ACTION DE $AlCl^3$ SUR γ^3

La fraction γ^3 se ramollit vers 300° , mais ce ramollissement est bientôt suivi d'une décomposition pyrogénée. Pour cette raison, nous avons dû modifier la façon d'opérer habituelle et nous avons maintenu très longtemps ($45'$) la température aux environs de 300° pour permettre au catalyseur d'agir avant la pyrogénéation. On remarque qu'à cette température le catalyseur provoque une décomposition : il y a un dégagement gazeux et une distillation de produits liquides. Quand ces deux phénomènes s'arrêtent, nous laissons refroidir l'appareil et épuisons le contenu du ballon par l'éther bouillant, pour enlever les produits formés pendant la réaction, dont le point d'ébullition ne dépasse pas 300° . Ensuite, on chasse l'éther et ajoute les huiles ainsi obtenues à la fraction recueillie par distillation simple.

La réaction donne :

gaz	620 cm^3 par 100 gr. de bitume.
huile	29 %

Naturellement ce gaz ne peut être comparé avec le gaz

gamma¹ ou gamma², car il est recueilli avant 300°, alors que la température de formation des autres dépassait 430°.

Sa composition est la suivante :

CO ²	26,8
C ⁿ H ²ⁿ	5,0
CO	16,2
H ²	21,2
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	29,7
indéterm.	1,1

L'huile est assez fluïde. Le traitement des fractions lourdes par l'acétone à froid n'a pas donné de paraffine. Nous rappelons que cette paraffine, bien que distillant au-dessus de 300°, se retrouverait certainement dans l'huile, grâce à sa solubilité dans l'éther bouillant.

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ¹⁹	n _D ¹⁹
1 ..	70°-150°	16,2	0,7680	1,4260
2 ..	150°-200°	25,0	0,8042	1,4502
3 ..	200°-250°	34,3	0,8301	1,4692
4 ..	250°-300°	46,8	0,8592	1,4814
5 ..	300°-350°	69,5	0,8930	1,5008
6 ..	350°-375°	81,0	0,9043	—
7 ..	375°-400°	94,8	0,9162	—
Résidu	> 400°	5,2	—	—

Par nitration de la première fraction nous obtenons une très faible quantité de cristaux parmi lesquels on peut néanmoins distinguer macrographiquement les dérivés dinitrés du toluène et du xylène.

En prenant cette observation à la lettre, on pourrait conclure à la préexistence de carbures aromatiques dans le bitume gamma³. On doit remarquer que cette conclusion serait contraire aux travaux de Pictet (5) qui ne trouva pas de corps aromatiques dans le goudron de vide.

Il faut plus tôt expliquer ces résultats d'une autre façon.

Nous avons vu l'extrême fragilité des composés γ^3 vis-à-vis de la température. Il se peut que malgré toutes les précautions observées une pyrogénéation locale a eu lieu et qu'elle a donné naissance aux corps aromatiques, probablement aux dépens des carbures hydroaromatiques.

Dans ces conditions, l'étude des produits liquides obtenus par catalyse sur le cuivre de l'huile de γ^3 perd son intérêt. Nous avons recueilli pendant cette réaction :

gaz 5 litres par 100 gr. d'huile
produits chimiques 88 %

Le gaz dégagé se compose de :

CO^2	2,1 %
C^nH^{2n}	37,1 %
CO	6,4 %
H^2	16,8 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	35,7 %
indéterm.	1,9 %

Nous voyons qu'il y a une différence entre γ^1 et γ^2 d'une part et γ^3 de l'autre. De même que ces bitumes se distinguaient entre eux par leur oxydabilité, ils se différencient maintenant par leur stabilité vis-à-vis de la température, et en outre, les produits obtenus dans les réactions décrites ne se ressemblent guère. Nous venons de voir par exemple que l'huile produite par la décomposition de γ^3 par Al Cl^3 , craquée sur le cuivre ne dégage que de faibles quantités de CO^2 et de CO . Elle est donc moins riche en produits oxygénés, en général, et cétoniques, en particulier, que l'huile de γ^1 et γ^2 .

ACTION DE Zn Cl^2 SUR LES GAMMA

Connaissant les résultats fournis par l'action du chlorure d'aluminium, nous avons voulu rechercher si d'autres cataly-

seurs seraient capables de détruire les bitumes de la houille, et de quelle façon. Nous avons dit déjà, que le choix des catalyseurs était limité par la nécessité d'effectuer la réaction en phase liquide. Nous avons porté notre choix sur le chlorure de zinc. Ce corps est connu comme excellent catalyseur d'huiles végétales ou animales et de cires et résines de lignite. Il peut être considéré comme chef de fil de toute une série de corps effectuant des réactions analogues : chlorures de Ca, Ba, Na, Mg, baryte chaux, etc... (M. Mailhe, *Les combustibles liquides artif.*, p. 151). Il y a sur $AlCl^3$ l'avantage de ne pas être décomposé par l'eau formée pendant la réaction. Il n'était donc plus nécessaire d'en employer un grand excès, et les produits obtenus n'étaient pas souillés par HCl . Nous allons voir que l'action de $ZnCl^2$ et de $AlCl^3$ est presque la même (un peu moins profonde avec $ZnCl^2$) et conduit aux mêmes produits, à cette différence près que les carbures incomplets ne sont pas cette fois-ci transformés en carbures saturés ce qui a toujours lieu avec $AlCl^3$.

Nous nous sommes borné à faire le cracking catalytique de γ^1 et γ^2 . γ^3 est trop facilement pyrogéné pour que les résultats puissent être concluants.

La façon d'opérer et l'appareil étaient les mêmes qu'avec $AlCl^3$.

Rendements

	γ^1	γ^2
Résidu	34 %	49 %
Huiles	51 %	30 %
Eau	11 %	14 %
Gaz	920 cm^3 m	1230 cm^3

(par 100 gr. de bitume)

Gaz

	gamma ¹	gamma ²
CO ²	24,0 %	25,1 %
C ⁿ H ²ⁿ	9,5 %	12,0 %
CO	3,6 %	5,3 %
H ²	14,1 %	13,0 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	48,0 %	43,6 %
indéterm.	0,8 %	1,0 %

Huiles

Dans les deux cas elles ne contiennent ni phénols ni bases.

gamma¹

Fraction	intervalle de t°	% vol.	d ₁₉	n _D ¹⁹	I
1 ..	80°-150°	14,8	0,7707	1,4335	137
2 ..	150°-225°	20,0	0,8093	1,4480	128
3 ..	225°-300°	42,5	0,8430	1,4802	96
4 ..	300°-350°	58,6	0,8786	1,5017	63
5 ..	350°-400°	85,0	0,8942	—	61
Résidu	> 400°	15,0	—	—	—

gamma²

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ₁₉	n _D ¹⁹	I
1 ..	85°-150°	12,5	0,7725	1,4342	148
2 ..	150°-225°	19,0	0,8115	1,4493	136
3 ..	225°-300°	46,0	0,8462	1,4826	102
4 ..	300°-350°	62,5	0,8900	1,5003	82
5 ..	350°-400°	89,0	0,8991	—	77
Résidu	> 400°	11,0	—	—	—

Les fractions lourdes des deux huiles, visqueuses jusqu'à se solidifier contiennent de la paraffine, analogue au produit qu'on trouve dans les huiles de catalyse sur Al Cl³. L'huile de gamma¹ est plus riche en paraffine que l'huile de gamma².

Nous avons voulu rechercher les carbures aromatiques,

mais le fort pourcentage de corps non saturés et la faible quantité d'huile obtenue ne nous ont pas permis d'opérer sur chaque huile séparément. Voyant que ces huiles présentent une très grande analogie, nous avons réuni leurs fractions 1 et ce n'est sur ce mélange que nous avons éliminé les oléfines et effectué la nitration. Aucun corps aromatique ne fut décelé.

Les différences d'indices physiques qu'on observe en comparant les huiles provenant du cracking sur ZnCl^2 avec les huiles fournies par l'action de Al Cl^3 ne résultent probablement que de la forte teneur de ces premières en carbures incomplets.

Nous avons aussi réuni les fractions 2, 3, 4 des deux huiles et nous les avons catalysées sur le cuivre à 550° .

La présence de CO en quantité relativement considérable (CO^2 : 3,2 % ; CO : 12,0 %) dans le gaz dégagé pendant cette opération nous indique que ces huiles, de même que les huiles étudiées précédemment, contiennent des cétones (Suivant M. Mailhe, loc. cit., p. 147, seule la décomposition des cétones permet de voir l'origine de Co dans ces conditions. Les cétones se scindent autour du carboxyle CO qui se trouve libéré, en même temps que les deux résidus qui lui sont attachés. Ces deux résidus tendent à s'égréner en carbures plus simples).

Nous avons constaté dans l'huile catalysé sur Cu la présence de carbures aromatiques (toluène, xylène). Néanmoins, à cause de la présence dans l'huile initiale des carbures incomplets, aucune conclusion n'est possible. Les corps aromatiques peuvent provenir aussi bien de la deshydrogénation des carbures hydroaromatiques, que trouver leur origine dans des synthèses pyrogénées.

Chapitre IV

DISTILLATIONS A BASSE TEMPÉRATURE

Avant de procéder à des essais de distillation à basse température qui devaient nous fournir des quantités plus considérables de goudrons à étudier, nous avons fait une série d'expériences préliminaires pour nous rendre compte du comportement des différents constituants de la houille et de la marche à suivre.

Nous avons profité de ces essais préliminaires pour étudier les dégagements gazeux en fonction de la température, alors que dans les distillations proprement dites notre attention portait principalement sur les produits liquides.

Enfin, dans une troisième série d'expériences, nous avons déterminé avec plus de précision les températures de destruction commençante pour les bitumes gamma et quelques produits d'oxydation. Nous avons voulu établir de cette façon l'influence de la teneur en oxygène sur la stabilité des bitumes vis-à-vis de la température.

PRÉPARATION DES PRODUITS. — Le résidu de l'épuisement par la pyridine (constituant *alpha*) est noir, gonflé et retient beaucoup de solvant qu'il est impossible de séparer par simple essorage. Il fut d'abord placé sur un Büchner et lavé deux fois avec de la pyridine pour enlever le reste de la solu-

tion des bitumes, puis jeté dans de l'acide chlorhydrique dilué et finalement essoré de nouveau et lavé abondamment à l'eau, d'abord ordinaire, puis distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'un faible trouble laiteux avec l'azotate d'argent.

Ce résidu alpha à l'état sec, ressemble tout à fait par son aspect à la houille d'où il provient. A chaud, il dégage encore l'odeur de la pyridine. Nous avons essayé alors de répéter le traitement avec HCl, mais sans grands résultats. Même après plusieurs heures de séjour dans le vide de la trompe à eau, il n'était pas débarrassé complètement du solvant qu'il retient avec avidité. Il est d'ailleurs vraisemblable que la pyridine ne s'y trouvait, après deux lavages à l'acide, qu'à l'état de traces. Ces traces étaient certainement enlevées par la vapeur d'eau que l'on faisait passer pendant la distillation et se retrouvaient dans la phase aqueuse sans souiller sensiblement ni le goudron ni le gaz.

La fraction *bêta* se présente sous l'aspect d'une poudre d'un brun noirâtre et ne nécessite pas autant de soins que la fraction précédente. Après l'avoir retiré du Soxhlet, il suffit de chasser le chloroforme à l'étuve et de faire un seul lavage à l'acide chlorhydrique dilué suivi d'un lavage abondant à l'eau.

Quant aux bitumes *gamma*, on les préparait en concentrant fortement sous pression réduite leur solution chloroformique et chassant le reste du solvant à l'étuve, après quoi on les pulvérisait dans un mortier.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

L'appareil qui servit aux essais préliminaires était composé d'un tube métallique entouré d'un autre tube formant

bain d'air et chauffé par une rampe à gaz. On le chargeait de 100 à 150 gr. de matière. La température, qui ne dépassait jamais 500°, était mesurée au moyen d'un pyromètre.

Les produits de distillation étaient entraînés par un faible courant de vapeur d'eau pour éviter autant que possible leur destruction pyrogénée.

Le goudron et la vapeur d'eau se condensaient dans un premier réfrigérant et passaient dans un décanteur.

Les gaz traversaient un second réfrigérant pour arrêter les fractions condensables, puis étaient débarrassés de H^2S dans un tube en U contenant de la matière Lux. Un second tube, à charbon actif, arrêtaient les essences. Naturellement ces gaz contiennent une certaine proportion d'air, variable, mais très forte au début, avant que l'air inclus dans les appareils ne soit balayé par les gaz. Après, cette proportion devient constante pour toutes les opérations et est égale à 10-12 %. Pour pouvoir comparer les différents gaz, tous les chiffres qui suivent (volume et composition) se rapportent au gaz supposé sans air.

L'analyse des gaz était conduite de la façon habituelle par traitements successifs à la potasse, eau de brome, pyrogallate de potassium, chlorure cuivreux et combustions dans un tube Peligot à 200°, puis sur l'oxyde de cuivre.

a) Houille Jaegersfreude

Semi-coke 75 %

Goudrons 11,2 %

Gaz 5,2 litres par 100 gr. de houille sèche

Le semi-coke est légèrement aggloméré, mais s'écrase facilement en poudre. Sa teneur en M. V. est de 13,6 %.

Le goudron apparaît entre 370°-380°. La fin du dégage-

ment du goudron ne peut être repérée, car il en reste toujours dans le réfrigérant, ce qui empêche de préciser ce moment. Il doit avoir lieu aux environs de 460° .

Pour ce goudron (brut, non déphénolé) $d^{20} = 1,018$.

Le gaz total contient 15,2 % d'air. Son volume (sans air) est en moyenne de 5,2 litres par 100 gr. de houille.

Il se compose de :

CO^2	6,1 %
C^nH^{2n}	4,4 %
CO	7,3 %
H^2	19,5 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	61,6 %
indéterm.	1,1 %

Des prises de gaz effectuées à des températures différentes donnèrent :

	400°	450°	500°
CO^2 %	14,2	7,4	6,0
C^nH^{2n} %	3,9	4,2	4,4
CO %	7,1	7,3	7,3
H^2 %	14,4	16,1	22,8
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ %	59,2	64,2	59,6
indéterm. %	1,2	0,8	—
Volume de gaz pur	0,5 L	2,1 L	5,2 L
% d'air dans le gaz brut ..	62,0	11,2	9,8

b) Alpha

Semi-coke	75 %
Goudron	9,3 %
Gaz	5,6-5,7 L par 100 gr.

Le semi-coke est nettement pulvérulent sans trace d'agglutination. Teneur en M. V. 13,8 %.

Toute l'opération ressemble de près à la distillation de

la houille totale, ce qui était à prévoir, vu la très forte teneur du charbon en alpha vis-à-vis des autres constituants.

Le gaz total dégagé est légèrement plus abondant que pour la houille. Cette légère différence pourrait être due simplement à une erreur d'expérience, mais comme elle se répète pour tous les essais, nous croyons qu'elle existe réellement.

Le goudron apparaît vers 390°, sa densité est :

$$d^{20} = 0,9986$$

Gaz total :

CO ²	5,9 %
C ⁿ H ²ⁿ	4,4 %
CO	7,1 %
H ²	20,3 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	62,1 %
indéterm.	0,2 %

A des températures différentes, les gaz donnent à l'analyse :

	400°	450°	500°
CO ² %	15,6	6,8	5,7
C ⁿ H ²ⁿ %	3,2	4,4	4,4
CO %	7,5	6,8	7,0
H ² %	13,1	15,8	22,4
C ⁿ H ²ⁿ⁺² %	60,1	64,5	60,1
indéterm. %	0,5	1,7	0,4
Volume du gaz sans air ..	0,4 L	2,3 L	5,6 L
% d'air dans le gaz brut ..	58,0	10,5	10,0

c) Béta

Semi-coke	74 %
Goudron	8,6 %
Gaz	9,1 litres par 100 gr.

Le semi-coke est noir brillant, très gonflé, spongieux, léger. Teneur en M. V. 15,5 %.

Le goudron commence à se dégager vers 370°, sa densité est : $d^{20} = 1,025$.

Le gaz total se compose de :

CO ²	8,1 %
C ⁿ H ²ⁿ	3,7 %
CO	8,2 %
H ²	32,0 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	47,1 %
indéterm.	0,9 %

Les analyses des gaz prélevés à des températures différentes indiquent :

	400°	450	500°
CO ² %	30,4	10,6	7,8
C ⁿ H ²ⁿ %	5,1	4,2	4,0
CO %	20,0	9,2	7,5
H ² %	8,3	23,1	34,5
C ⁿ H ²ⁿ⁺² %	25,0	52,3	45,5
indéterm. %	1,2	0,6	0,7
Volume du gaz sans air ..	0,8 L	3,5 L	9,1 L
% d'air	60,8	11,2	11,1

Nous voyons que ces gaz, comparés avec les gaz de alpha sont plus riches en hydrogène, plus riches aussi en CO et CO² et moins riches en hydrocarbures.

d) Gamma

Semi-coke	47 %
Goudron	38,5 %
Gaz	3,1 litres par 100 gr.

La distillation des bitumes gamma est caractérisée sur-

tout par l'abondance du goudron et le faible dégagement gazeux. Le gaz apparaît vers 340° et ne devient plus abondant que vers 470° . Le gaz total contient 37,2 % d'air et donne à l'analyse :

CO^2	4,6 %
C^nH^{2n}	4,6 %
CO	3,7 %
H^2	14,8 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	71,8 %
indéterm.	0,5 %

ETUDE DES GOUDRONS ET DES ESSENCES

Comme suite aux essais préliminaires, nous avons procédé aux distillations proprement dites afin d'obtenir des quantités plus considérables de goudrons et d'essences.

L'appareil qui servit à ces expériences pouvait contenir jusqu'à 4 kil. de matière. Il était composé d'un tube de fer de 1 m. de long sur 14 cm. de diam. chauffé par l'intermédiaire d'un bain d'air avec une rampe à gaz et muni d'un malaxeur mû à la main. Le tube était calorifugé par de la terre réfractaire. Le four était précédé d'une chaudière fournissant la vapeur d'entraînement et aboutissait à un réfrigérant métallique à eau de 1 m. de longueur. A la sortie du réfrigérant se trouvait un décanteur et à sa suite un système d'épuration, un absorbeur d'essence et un gazomètre.

Le système d'épuration en question était composé d'une colonne remplie de sciure de bois qui arrêtait les traces de goudron entraîné, puis d'un barboteur à eau et enfin d'une colonne à matière Lux, débarrassant les gaz de H^2S .

Un grand tube en U rempli de charbon actif servait d'absorbeur d'essence.

En somme, cet appareil était une réplique de l'installation employée pour les essais préliminaires et ne se différenciait d'elle que par les dimensions plus grandes et quelques modifications secondaires comme le malaxeur, le calorifugeage, etc...

Dans cette série d'expériences nous ne nous sommes occupé que des goudrons et des essences. Quant aux gaz, nous nous sommes borné à faire l'analyse du gaz total et de noter son volume. Ces chiffres étaient comparés et trouvés analogues avec les données fournies par les essais préliminaires et nous prouvèrent que les expériences s'étaient faites de la façon normale.

GOUDRON. — Le goudron se séparait de l'eau par décantation. Il surnageait au début de la distillation et devenait plus dense que l'eau vers la fin. Ce goudron était composé de trois groupes de constituants : huiles neutres, produits acides (presque exclusivement phénols) et bases.

La proportion très forte de produits solubles dans les alcalis rendait peu pratique leur séparation à l'aide de la soude caustique. Nous avons employé la méthode préconisée par M. Mailhe (25), basée sur l'emploi de l'alcool éthylique. Le goudron était agité avec de l'alcool éthylique à 82-85° Bé (en proportion de 100 gr. de goudron pour 175 cm³ d'alcool), puis laissé en repos pendant une nuit. Si le goudron était trop visqueux, on le portait à la température de 40°-45° pour le rendre plus fluide. Deux couches se formaient : une couche alcoolique, constituée en grande partie par les phénols ne retenant que quelques % d'huiles, et une autre, plus dense, formée principalement d'huiles souillées à peine par les phénols. C'est ainsi que nous arrivions à une séparation grossière d'huile et de *phénols*.

Les huiles sont complètement déphénolées par un lavage à la soude à 5-10 %. Grâce à l'enlèvement préalable de la majorité de phénols, ce lavage n'offrait plus de difficultés ne conduisant plus à la formation d'émulsions stables.

Ensuite, on chassait le solvant de la couche alcoolique, et l'on transformait en sels sodiques les phénols qui constituaient le résidu, de façon à séparer les traces d'huiles qui les accompagnent.

Nous avons essayé de séparer de la masse brute des phénols les produits franchement *acides* par le bicarbonate de soude, mais leur quantité trop faible ($< 1\%$) rendait impossible tout dosage.

Les huiles ainsi obtenues contenaient un peu de *bases*. Celles-ci furent enlevées au moyen de l'acide chlorhydrique dilué. Leur faible pourcentage n'a pas permis une étude plus approfondie. Leur analyse indiquerait d'ailleurs probablement une teneur en pyridine inexacte (trop forte), car on sait que le constituant alpha retient la pyridine employée comme solvant avec une telle avidité qu'il est pratiquement impossible de l'en débarrasser complètement. Ces traces de pyridine viendraient s'ajouter aux bases pyridiques obtenues par pyrogénéation.

Les *huiles neutres* étaient fractionnées par distillation simple jusqu'à 300° et au-dessus de cette température elles étaient soumises à l'entraînement à la vapeur d'eau pour éviter la carbonisation du résidu formé de brai. Nous avons toujours distingué dans les huiles neutres trois classes : les huiles légères $< 200^{\circ}$, les huiles moyennes 200° - 300° , et les huiles lourdes 300° - 380° .

Nous avons déterminé les indices d'iode, les densités et les indices de réfraction. Les composés aromatiques étaient

identifiés dans les premières fractions par le mélange sulfonitrique, après élimination des carbures non saturés par l'acide sulfurique à 63° Bé. Le mélange sulfonitrique était composé de 150 cm³ de H²SO⁴ à 66° Bé et 100 cm³ d'acide nitrique fumant. C'est avec ces proportions et en opérant vers 5°-8° qu'on obtenait les meilleurs rendements en dérivés dinitrés.

ESSENCES. — Nous avons indiqué que les essences emportées par les gaz étaient retenues par le charbon actif. Pour les récupérer, on chauffait ce charbon dans un courant de vapeur d'eau. Une partie des essences les plus légères qui échappait à la condensation ultérieure se retrouvait dans le gaz de desessencement.

Les esences étaient, de même que les huiles, fractionnées par distillation, et les caractéristiques habituelles étaient déterminées pour chaque fraction.

a) Houille Jaegersfreude

ESSENCES. — On obtient 62 cm³ d'essences condensables par 10 kil. de houille. La composition du gaz de desessencement vers le milieu de l'opération est :

C ⁿ H ²ⁿ	36,6 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	46,8 %
CO ²	12,8 %
CO	1,2 %
indéterm.	2,6 %

Nous voyons que ce sont principalement les hydrocarbures qui composent le gaz de desessencement. La proportion de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique retenus par le charbon actif est faible.

Nous avons voulu avoir quelques précisions sur les essences légères non condensables et pour cette raison, nous avons noté les données suivantes :

1° Les hydrocarbures saturés donnent après combustion une augmentation de volume d'environ 48 %.

2° Le volume de CO^2 formé par combustion des carbures non saturés est d'environ 106 % par rapport au volume primitif de ces hydrocarbures (Nous avons obtenu ce dernier chiffre en brûlant l'ensemble des hydrocarbures saturés et non saturés et en retranchant le volume de CO^2 engendré par les hydrocarbures forméniques).

On voit ainsi que les hydrocarbures non saturés contenus dans le gaz de desessenciement sont formés principalement d'éthylène. Quant aux gaz saturés, on peut seulement affirmer qu'ils ne sont pas formés uniquement par le méthane, mais par un mélange de méthane et de ses homologues supérieurs.

L'essence condensable est jaunâtre et possède une odeur caractéristique. Sa densité est $d^{20} = 0,7122$. Le fractionnement donna les résultats suivants :

Fraction	Intervalle de 10 % vol.		d_{20}	n_D^{20}	I
1 ..	30-40	14	0,6590	1,3763	180
2 ..	40-50	25	0,6684	1,3801	172
3 ..	50-60	32	0,6842	1,3892	162
4 ..	60-70	45	0,7018	1,3965	146
5 ..	70-80	58			
6 ..	80-90	68	0,7431	1,4180	132
7 ..	90-100	79			
8 ..	100-120	90	0,7682	1,4320	117
9 ..	120-(140)	94			
pertes		6			

La nitration a permis d'identifier le toluène dans les

fractions 8 et 9 par son dérivé dinitré fondant à 70°. Les fractions précédentes n'ont pas fourni de dérivés nitrés.

GOUDRON. — Le goudron est composé de :

bases	0,5 %
phénols	28,5 %
huiles et brai	71,0 %

Les *phénols* ont été soumis à la distillation fractionnée :

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ²¹	n _D ²¹
1 ..	192°-195°	0,8	1,0338	1,5351
2 ..	195°-200°	1,9		
3 ..	200°-205°	5,0	1,0324	1,5332
4 ..	205°-210°	5,5	1,0279	1,5370
5 ..	210°-215°	7,5	1,0230	1,5368
6 ..	215°-220°	5,1	1,0200	1,5350
7 ..	220°-230°	8,0	1,0196	1,5373
8 ..	290°-250°	11,2	1,0213	1,5366
Résidu	> 250°	55,0	—	—

Nous n'avons pas réussi à identifier ces phénols par condensation avec l'isocyanate de phényle, les cristaux obtenus fondaient à 235°. Ce n'était donc que des cristaux de diphénylurée. Par contre, les réactions colorées ont été nettes. L'eau de brome donnait un précipité blanc avec toutes les fractions. Le tableau suivant nous indique les résultats obtenus avec FeCl³ et NH³ + Ca (OCl)².

Fraction	Fe Cl ³	NH ³ + Ca (OCl) ²
1-2	bleu violet	bleu
3	bleu	bleu verdâtre
4	bleu verdâtre	vert
5	vert	vert
6	vert	brun

D'après ces réactions et les indices physiques nous pouvons conclure que les phénols de basse température de houille sont constitués de crésols et de xylénols.

Une distillation sommaire des *huiles neutres* a donné :

1	huiles légères	13,6 %
2	huiles moyennes	12,0 %
3	huiles lourdes	69,4 %
4	brai	5,0 %

Les huiles légères et moyennes furent réunies et soumises à une distillation fractionnée :

Fraction	Intervalle de t°	vol.	d ₁₅	n _D ²⁰	I
1 ..	105°-110°	2,5	0,7615	1,4286	136
2 ..	110°-120°	4,0			
3 ..	120°-130°	6,0	0,7792	1,4310	125
4 ..	130°-140°	10,3			
5 ..	140°-150°	15,5	0,7875	1,4462	116
6 ..	150°-160°	21,2	0,7954	1,4508	110
7 ..	160°-170°	29,0	0,8012	1,4520	99
8 ..	170°-180°	37,0	0,8098	1,4538	97
9 ..	180°-190°	46,0	0,8150	1,4639	89
10 ..	190°-200°	54,8	0,8216	1,4688	80
11 ..	200°-210°	63,0	0,8297	1,4736	78
12 ..	210°-220°	68,2	0,8402	1,4705 ?	78
13 ..	220°-230°	74,0	0,8430	1,4800	74
14 ..	230°-250°	83,0	0,8656	1,4882	70
15 ..	250°-275°	91,0	0,8936	1,5100	66
16 ..	275°-300°	97,0			

Après élimination des carbures oléfiniques, nous avons pu obtenir par nitration des cristaux de dinitrotoluène et de dinitrométaxylène.

b) *Alpha*

ESSENCES. — Les proportions d'essences et de gaz de desessenciement sont sensiblement les mêmes que dans le cas de la houille totale. On obtient notamment 60 cm³ d'essences par 10 kilos de alpha.

Les propriétés de ces *essences* sont résumées dans le tableau qui suit :

Fraction	Intervalle de t	% vol.	d ¹⁹	n _D ²⁰	I
1 ..	30°-40°	9	0,6652	1,3758	177
2 ..	40°-50°	18			
3 ..	50°-60°	30	0,6931	1,3905	159
4 ..	60°-70°	38			
5 ..	70°-80°	49	0,7217	1,4024	138
6 ..	80°-90°	64			
7 ..	90°-100°	77	0,7524	1,4290	134
8 ..	100°-120°	86			
9 ..	> 120°	91	0,7710	1,4332	115
Pertes		9	—	—	—

Les seules fractions 7, 8 et 9 (cette dernière très faiblement) subirent une nitration partielle. On obtient des cristaux de dinitrotoluène.

Le gaz de desessenciement se compose de 46 % de Cⁿ H²ⁿ et de 54 % de Cⁿ H²ⁿ⁺² (sans tenir compte de Co ni CO²).

GOUDRON. — Le goudron de alpha était composé de :

bases	1,5 %
phénols	29,5 %
huiles et brai	69,0 %

Les *phénols* ont été trouvés identiques aux phénols de la houille totale, au point de vue de courbe de distillation, d'indices physiques et de réactions colorées.

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ²⁰	n _D ²⁰
1 ..	190°-195°	0,5	1,0338	1,5360
2 ..	195°-200°	2,0		
3 ..	200°-205°	5,2	1,0302	1,5364
4 ..	205°-210°	5,1		
5 ..	210°-215°	7,2	1,0218	1,5358
6 ..	215°-220°	6,1		
7 ..	220°-230°	8,4	1,0209	1,5353
8 ..	230°-250°	12,0		
Résidu	> 250°	53,5	—	—

Les essais de condensation avec l'isocyanate de phényle n'ont pas, cette fois non plus, donné de résultats. Nous avons donc pensé obtenir de meilleurs résultats en purifiant préalablement les phénols. Nous avons réuni les fractions 1-8 et nous les avons chauffé dans un ballon à réfrigérant à reflux avec 15 % de chlorure stanneux.

Cette méthode fut employée par M. Mailhe pour la désulfuration des phénols du goudron de lignite (22). Lorsque le dégagement d'hydrogène sulfuré devient insignifiant, on arrête la réaction. Les phénols ainsi obtenus ont une densité un peu plus faible qu'avant la réaction (1,0201 au lieu de 1,0254). On les a fractionnés en quatre portions : 190°-205°, 205°-215°, 215°-230° et > 230°.

Cette fois l'essai de condensation réussit : on obtint les phényluréthanes de méta-crésol (F : 122°), para-crésol (F : 110°) et méta-xylénol (F : 103°).

Le seul fait que les constituants bêta et gamma représentent à peine environ 10 % de la houille, laissait prévoir que leur émination influerait pas beaucoup sur le caractère des produits obtenus par distillation.

Les tableaux suivants confirment cette supposition. Il

faut toutefois remarquer que les *huiles neutres* de alpha sont plus fluides que les huiles neutres de la houille totale. Cette différence devient encore plus nette si l'on compare seulement les fractions supérieures des huiles lourdes (340°-380°).

L'ensemble des huiles neutres se répartit en :

huiles légères	13 %
huiles moyennes	12,8 %
huiles lourdes	70,2 %
brai	4 %

Nous trouvons ci-dessous les propriétés des huiles légères et moyennes :

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ₂₀	n _D ²⁰	I	
1 ..	> 110	2,0	0,7622	1,4186	131	
2 ..	110°-120°	3,8				
3 ..	120°-130°	7,0	0,7752	1,4202	132	
4 ..	130°-130°	11,5	0,7795	1,4258		
5 ..	140°-150°	15,8	0,7864	1,4291	113	
6 ..	150°-160°	21,0	0,7930	1,4360		
7 ..	160°-170°	26,3	0,8005	1,4453	98	
8 ..	170°-180°	33,3	0,8093	1,4596		
9 ..	180°-190°	42,0	0,8144	1,4630	83	
10 ..	190°-200°	52,0	0,8212	1,4672		
11 ..	200°-210°	62,7	0,8283	1,4630	75	
12 ..	210°-220°	70,0	0,8392	1,4745		
13 ..	220°-230°	77,0	0,8460	1,4943	62	
14 ..	230°-250°	85,7	0,8712	1,5038		
16 ..	275°-300°	98,0	0,9012	1,5112		
15 ..	250°-275°	94,0				

Nous avons pu identifier seulement le méta-xylène (par son dérivé trinitré F : 175°) dans la fraction 4-5. La fraction 1-2 était de volume trop réduit pour être nitrée, mais nous rap-

pellons que la présence du toluène fut établie dans les *essences* de alpha.

c) Béta

ESSENCES. — La proportion d'essences obtenues dans la distillation de corps bêta est de 74 cm³ pour 10 kilos de matière.

Le gaz de desessenciemment est composé de :

$C^n H^{2n}$	42,3 %
$C^n H^{2n+2}$	57,7 %

(calculé toujours sans gaz carbonique ni oxyde de carbone)

Nous trouverons dans le tableau qui suit, les propriétés des *essences* :

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ₁₉	n _D ²⁰	I
1 ..	30°-50°	17,0	0,6330	1,3841	169
2 ..	50°-75°	48,0	0,6984		
3 ..	75°-95°	71,0	0,7402	1,4128	136
4 ..	95°-120°	92,0	0,7622		
5 ..	> 120°	95,0	0,7758	—	—
Pertes		5,0			

La nitration donna un résultat inattendu : en outre de l'habituel toluène identifié dans la fraction 4, nous avons décelé dans la fraction 3 la présence du benzène. Son dérivé dinitré se distingue nettement du dinitrotoluène par un autre aspect cristallin, très caractéristique. Son point de fusion était situé vers 112°. Or, le dinitrobenzène fond suivant son état de pureté, entre 107° et 118° et ne peut être confondu ni avec la dinitrotoluène ni avec le di- ou tri-nitroxylène.

GOUDRON. — Le goudron de bêta est moins riche en phénols. Il contient :

bases	1,5 %
phénols	24,0 %
huiles et brai	74,5 %

Le début de l'ébullition des *phénols* de *béta* est situé plus bas que dans les cas précédents.

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ²²	n _D ²⁰
1 ..	186°-200°	0,5	1,0392	1,5381
2 ..	200°-210°	10 0	1,0303	1,5342
3 ..	210°-220°	14,2	1,0217	1,5367
4 ..	220°-230°	14,8	1,0289	1,5370
5 ..	230°-250°	9,1	1,0206	—
Résidu	> 250°	49,6	—	—

Réactions colorées

Fraction	Fe Cl ³	NH ³ +Ca (OCl) ²	eau de Br
1	bleuâtre (en solution alc. brun sale)	bleu	† p-té blanc
2	vert terne	»	»
3	vert	vert bleuté	»
4	»	vert brun	»

L'essai de condensation a échoué et conduisit seulement aux cristaux de diphenylurée. De l'examen des tableaux précédents on peut cependant déduire que les *phénols* de *béta* sont composés principalement de *crésols* et de *xylénols*, mais que dans la première fraction se trouve aussi le *phénol* C⁶H⁵OH.

Les *huiles neutres* présentent une grande ressemblance avec les *huiles* analogues de *alpha*.

huiles légères	14,1 %
huiles moyennes	13,2 %
huiles lourdes	63,2 %
brai	9,5 %

L'abondance du brai peut être expliquée par la difficulté qu'il y a de pousser la distillation avec entraînement à la vapeur exactement au même point.

Propriétés des huiles légères et moyennes :

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d ¹⁹	n _D ¹⁹	I
1 ..	105°-125°	6,9	0,7625	1,4198	134
2 ..	125°-150°	13,6	0,7820	1,4253	122
3 ..	150°-175°	29,0	0,7932	1,4360	160
4 ..	175°-200°	48,5	0,8076	1,4513	94
5 ..	200°-225°	73,0	0,8251	1,4634	85
6 ..	225°-250°	82,8	3,8463	1,4923	78
7 ..	250°-300°	94,0	0,8970	1,5091	71

La deuxième fraction contient du xylène.

d) Gamma

La majeure partie des corps gamma dont nous disposions fut décomposée catalytiquement. Nous étions obligés de nous borner à l'étude du goudron obtenu dans les essais préliminaires.

Le goudron de gamma ne contient pas de phénols.

La lessive de soude employée pour le lavage se colore à peine en jaune paille. Par l'actide chlorhydrique on enlève les bases (0,8 %), qui en grande partie (sinon en totalité) doivent être constituées par la pyridine d'absorption.

Nous voyons donc que le goudron à BT. des bitumes gamma se compose uniquement d'huiles neutres.

Ces huiles furent fractionnées :

Fraction	Interv. de t°	% vol.	d ²¹	n _D ²¹	I
1 :	< 150°	6,6	0,7804	1,4251	150
2 :	150°-200°	16,0	0,8208	1,4564	148
3 :	200°-250°	13,6	0,8563	1,4794	118

4 .:	250°-300°	23,0	0,9051	1,5102	102
5 .:	300°-350°	17,2	0,9318	—	100 ?
6 .:	350°-400°	19,2	$d^{30} = 0,9412$	—	80
Résidu	> 400°	4,4	—	—	—

La fraction 6 est pâteuse, de même que le résidu. A l'aide de l'acétone à froid on sépare une paraffine jaunâtre F : 53°. Il est probable que l'absence de cette paraffine est une des causes de la plus grande fluidité des goudrons de alpha et bêta.

Nous venons de voir que les huiles de gamma se différencient nettement des huiles de alpha ou de bêta. Elles sont plus riches en hydrocarbures non saturés et leurs densités et indices de réfraction sont plus fortes. Par contre, ces huiles ressemblent assez bien aux huiles obtenues par distillation catalytique des résines végétales (M. Mailhe) ou des résines de lignite (MM. Mailhe et Malanowicz).

Nous ne pouvions rechercher les hydrocarbures aromatiques par nitration après enlèvement des corps non saturés à cause de la forte proportion de ces derniers et de la quantité restreinte d'huile dont nous disposions.

Nous avons eu recours à la méthode employée par MM. Mailhe et Malanowicz pour les huiles de résine de lignite.

Les huiles moyennes et lourdes c'est-à-dire distillant entre 200° et 400° furent soumises à l'action catalytique de $AlCl_3$. Le rendement en huiles catalysées fut de 78 %. Ces huiles ne contiennent évidemment pas de corps non saturés et leurs densités et indices de réfraction se trouvent abaissées.

Fraction	Intervalle de t°	% vol.	d^{22}	n_D^{20}
1 ..	90°-200°	8	0,7770	1,4300
2 ..	200°-250°	15	0,8432	1,4686
3 ..	250°-300°	18	0,8541	1,4818
4 ..	300°-350°	21	0,8692	—
5 ..	> 350°	38	0,8933	—

La première fraction se nitre facilement : elle contient du xylène. Il faut aussi remarquer que l'action destructive du catalyseur était assez faible, ce qui indiquerait que l'huile de gamma est composée en grande partie par des corps aromatiques. Suivant M. Mailhe (26), ces corps sont particulièrement résistants à l'action du chlorure d'aluminium.

STABILITÉ DES BITUMES GAMMA VIS-A-VIS DE LA TEMPÉRATURE

Pour déterminer avec quelque précision les températures de destruction commençante des bitumes gamma et de leurs produits d'oxydation, nous avons employé la méthode suivante : on plaçait exactement 1 gr. de substance dans une nacelle à l'intérieur d'un petit four électrique. En élevant progressivement la température, on obtenait un dégagement de produits liquides (eau et goudron) qui se condensaient par refroidissement, et de gaz, recueilli sur l'eau dans un récipient gradué.

Préalablement, on chauffait à blanc pour déterminer avec précision la dilatation de l'air contenu dans l'appareil et pouvoir préciser par comparaison le début du dégagement gazeux. Au-dessous de 400°, la température était mesurée par un thermomètre et entre 400° et 500° par un pyromètre.

Nous avons étudié successivement : γ^1 , γ^2 , le produit d'oxydation de γ^2 par H^2O^2 , γ^3 et finalement le précipité que laisse déposer la solution chloroformique des gamma mise en ébullition en présence de l'air.

Nous voyons que la stabilité des bitumes vis-à-vis de la température est en raison inverse de leur solubilité, et que l'oxydation peut, à elle seule, abaisser considérablement le point de pyrogénéation commençante en augmentant en même temps le gonflement du coke obtenu.

Résultats (sur 1 gramme)

	gamma ¹	gamma ²	gamma ³	gamma ² oxydé	précipité de gamma
Coke %.....	21	32	58	70	60
Eau et goudron %	76,5	62,5	35	24	29,5
Gaz (jusqu'à 500°)....	4 cm ³	12 cm ³	41 cm ³	62 cm ³	50,5 cm ³
Début du dégagement gazeux appréciable...	450°	400°-415°	310°	260°	295°-300°
Aspect du coke.....	résineux, cassant présente encore quel- que caractère rési- noïde, légèrement gonflé, dur.	très gonflé, résistant,	spongieux, s'écrase facilement	id.	

Conclusions

1. — L'élévation de la température n'a pas grande influence sur la quantité d'extrait obtenu par l'épuisement à la pyridine, mais elle influe beaucoup sur la vitesse de dissolution. Ce n'est qu'en dépassant le point d'ébullition du solvant qu'on augmente brusquement le rendement.
2. — Les bitumes gamma entrent facilement en dissolution et leur pourcentage présente beaucoup de régularité. Le rendement en corps bêta est beaucoup plus capricieux. L'augmentation de l'extrait mentionnée précédemment est due presque uniquement aux corps bêta.
3. — Le pouvoir dissolvant des bases pyridiques croît d'une façon lente, mais régulière avec l'augmentation de leur poids moléculaire. Ce phénomène est perceptible à froid et se trouve renforcé quand on opère aux températures d'ébullition.

La vitesse d'absorption des vapeurs des solvants pyridiques pendant les premiers jours augmente aussi avec le poids moléculaire du solvant. L'absorption totale semble être la même pour la pyridine que pour ses homologues.

Le degré de gonflement de la houille n'est pas influencé par la nature du solvant pyridique employé.

4. — Dans beaucoup d'expériences, nous avons remarqué une ressemblance nette entre le résidu alpha et les corps

béta. Ce fait s'explique bien par l'hypothèse de plusieurs auteurs sur l'action de la pyridine qui agirait sur les houilles non seulement comme dissolvant, mais aussi comme peptisant. La partie bêta semble formée en majeure partie par les produits de peptisation, alors que le résidu alpha contiendrait les corps qui ont résisté à la pyridine.

Nous remarquons que dans le goudron de bêta on trouve le benzène et le phénol ordinaire qui sont absents ou n'existent qu'à l'état de traces dans le goudron de la houille intégrale. Nous en déduisons que les corps désagrégés préalablement par la pyridine sont devenus plus sensibles à l'action de la température et que leur décomposition pyrogénée est plus profonde.

5. — La fraction bêta se compose non seulement de produits cellulotiques, mais aussi de corps et acides humiques et de carbènes, c'est-à-dire de bitumes insolubles dans le chloroforme.
6. — Les phénols du goudron à B. T. ne proviennent nullement de la destruction des corps bitumineux ni des phénols solides d'extraction. Ils sont engendrés uniquement par les constituants alpha et bêta qui sont des produits de dégradation de la cellulose.
7. — La classification des bitumes de la houille en maltènes et asphaltènes semble trop arbitraire. Les asphaltènes sont composés de deux fractions séparables par l'éther et qui ont des propriétés nettement différentes. La fraction soluble dans l'éther (γ^2) se rapproche beaucoup des maltènes, alors que γ^3 insolubles s'en éloignent beaucoup.

Ces ressemblances et divergeances sont les plus marquées en ce qui concerne la fusibilité, l'oxydabilité et la stabilité vis-à-vis de la chaleur.

8. — Des résultats d'analyses et de destructions catalytiques on peut déduire les conclusions suivantes sur la composition des bitumes :

Gamma¹ : contient des hydrocarbures saturés et incomplets et environ 16 % de résines, composées partiellement d'éthers-sels.

Gamma² : est plus riche en hydrocarbures non saturés et principalement en produits résiniques oxydés, par ex. éthers-sels.

Dans aucune de ces fractions nous n'avons décelé l'existence de carbures aromatiques. Par contre leur caractère hydroaromatique semble certain. Les carbures aromatiques qu'on trouve dans les produits de distillation ont leurs origines dans les corps hydroaromatiques (par deshydrogénation) ou dans les carbures incomplets (par synthèses pyrogénée).

Gamma³ : dont la fragilité vis-à-vis de la température empêche l'étude, contient un peu moins d'oléfines et beaucoup moins d'éthers-sels saponifiables que gamma². Il est riche en produits oxydés et s'oxyde encore très facilement en « carbènes ».

9. — Les huiles formées pendant la décomposition catalytique des bitumes de houille contiennent un peu de cétones. Leur existence peut être expliquée soit par la présence de corps lourds à fonction cétonique dans les bitumes mêmes, soit par l'action deshydratante, deshydrogénante et destructive du catalyseur agissant sur les acides des éthers-sels.

Bibliographie

- (1) 1899 BEDSON. — Soc. North of Eng. Min. Eng., p. 82.
- (2) 1901 BAKER. — *Ibid.*, p. 23.
- (3) 1908 BEDSON. — *J. S. Ch. Ind.*, p. 233.
- (4) 1911 R. V. WHEELER. — *J. Ch. Soc.*, t. 99, p. 649.
- (5) 1911 PICTET, RAMSAYER et KAYSER. — C. R., p. 358.
- (6) 1912 WAHL. — C. R., p. 1.094.
- (7) 1912 V. B. LEVES. — The carbonisation of coal, p. 315.
- (8) 1913 WAHL et LELOUP. — B. S. Ch., t. 13, p. 781.
- (9) 1913 A. H. CLARK et R. V. WHEELER. — *J. Ch. Soc.*, t. 103, p. 1.704.
- (10) 1914 HARGER. — *J. S. Ch. Ind.*, p. 389.
- (11) 1914 VIGNON. — B. S. Ch., t. 15, p. 541.
- (12) 1915 R. V. WHEELER. — *J. Ch. Soc.*, t. 107, p. 1.318.
- (13) 1916 FISCHER. — *Berichte*, t. II, p. 1.460.
- (14) 1916 JONES et WHEELER. — *J. Ch. Soc.*, t. 109, p. 707.
- (15) 1919 W. A. BONE et R. J. SARJANT. — *Proc Roy. Soc.*, t. 96, p. 119.
- (16) 1922 W. A. BONE et PEARSON. — *Ibid.*, t. 100, p. 582.
- (17) 1922 F. HOFFMANN et P. DAMM. — *Br. Chem.*, t. 3, p. 73.
- (18) 1922 R. ILLINGWORTH. — *Fuel*, 1, 2,

- (19) 1925 R. ROBINSON. — *J. Ch. Soc.*, p. 768.
 - (20) 1927 CH. COCKRAM et R. V. WHEELER. — *J. Ch. Soc.*, t. 131, p. 700.
 - (21) 1927 I. PETER. — *Br. Chem.*, 15, VI, 1927.
 - (22) 1927 A. MAILHE. — *J. Us. Gaz.*, p. 105.
 - (23) 1928 A. MAILHE. — *Ibid.*, p. 132.
 - (24) 1928 SWIETOSLAWSKI et CHORAZY. — *Przemysl Chemiczny*. Varsovie, p. 526.
 - (25) 1929 A. MAILHE. — *J. Us. Gaz.*, p. 103.
 - (26) 1929 A. MAILHE. — Les combustibles liquides artificiels.
 - (27) 1929 L. CRUSSARD. — *R. Ind. Min.*, p. 551.
 - (28) 1929 KREULEN. — *Br. Chem.*, p. 397.
 - (29) 1931 P. LEBEAU et H. LEROUX. — *J. Us. Gaz.* M. 21 (1930), M. 2-3 (1931).
 - (30) 1932 W. MALANOWICZ. — *Ch. et Ind.*, 15, XII.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Potentiels d'oxydo-réduction

dans les corps de la chimie organique

Vu et approuvé :

Paris, le 15 Mars 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY

Table des Matières

	Pages
INTRODUCTION	7
<i>CHAPITRE PREMIER</i>	
PRÉPARATION DES PRODUITS	11
EXTRACTION DE LA HOUILLE PAR LA PYRIDINE	11
SÉPARATION DES CONSTITUANTS DE L'EXTRAIT PYRI- DIQUE PAR LE CHLOROFORME	16
SÉPARATION DES DIFFÉRENTES FRACTIONS GAMMA ...	19
ACTION DES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DE LA PYRIDINE	24
<i>CHAPITRE II</i>	
PARTIE ANALYTIQUE	29
ANALYSES ÉLÉMENTAIRES	29
INDICES D'IODE	30
INDICES DE SAPONIFICATION	31
CORPS HUMIQUES	32
OXYDABILITÉ	33
<i>CHAPITRE III</i>	
DÉCOMPOSITIONS CATALYTIQUES	37
DÉCOMPOSITION DES PHÉNOLS SOLIDES D'EXTRACTION PAR ZnCl^2 ET LEUR DESTRUCTION PYROGÉNÉE ..	38

	Pages
DÉCOMPOSITION DES PHÉNOLS SUPÉRIEURS LIQUIDES	
PAR $MgCl^2$	41
ACTION DE $AlCl^3$ SUR :	
a) <i>Gamma</i> ¹	43
b) <i>Gamma</i> ²	46
c) <i>Gamma</i> ³	48
ACTION DE $ZnCl^2$ SUR LES GAMMA	50
<i>CHAPITRE IV</i>	
DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE	55
ESSAIS PRÉLIMINAIRES ET ÉTUDE DES DÉGAGEMENTS	
GAZEUX	56
a) <i>Houille</i>	57
b) <i>Alpha</i>	58
c) <i>Béta</i>	59
d) <i>Gamma</i>	60
ETUDE DES GOUDRONS ET DES ESSENCES	61
a) <i>Houille</i>	64
b) <i>Alpha</i>	68
c) <i>Béta</i>	71
d) <i>Gamma</i>	73
STABILITÉ DES FRACTIONS GAMMA VIS-A-VIS DE LA TEM- PÉRATURE	75
CONCLUSIONS	77
BIBLIOGRAPHIE	81



Imprimerie « LES PRESSES MODERNES », 45, rue de Maubeuge, Paris
Ateliers à Reims (Marne)



